Z

Universität Mainz

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

126. BAND

NEUNTES HEFT

MIT 7 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1944

Z. anal. Chem.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"**

bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen. Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie. Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Zeitschrift für analytische Chemie, Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalarbeiten wird ein Unkostenersatz von RM. 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet. Außerdem werden 25 Sonderabdrücke ohne Berechnung geliefert. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden.

Die Zeitschrift wird in zwanglos erscheinenden Heften ausgegeben, deren 12 einen Band bilden. Der Preis des Bandes beträgt RM. 24.—, das Einzelheft kostet RM 2.40. Anfragen, die sich auf den Bezug der Zeitschrift oder einzelner Nummern, auf Anzeigen und Zahlungen beziehen, sind zu richten an den

Verlag der Zeitschrift für analytische Chemie, Berlin W 9, Linkstr. 22/24.

Band 126 **Inhaltsverzeichnis** Heft 9

Originalabhandlungen

Seite

Geilmann, W. und **Lange, G.**, Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums. Zur Abscheidung und Bestimmung des Rheniums als Sulfid (mit 3 Abbildungen) 321

Liesegang, R. E., Capillar-Analyse II 334

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur (A. F. Holleman. E. Wiberg) 336

Heizvorrichtungen, Thermostaten (Dartington Hall-Verwaltung. W. J. Knox. F. E. Holmes. E. Boye. A. B. Garrett. L. Ju. Kurtz und W. G. Woano. B. Jelinek) [mit 1 Abbildung] 337

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Literatur (S. Walter Souci. F. Fischler. H. Thies) . . . 340

Stahl und Eisen (H. Kempf) 340

Ammoniummolybdophosphat und Phosphorsäurebestimmung (F. Nydahl. W. D. Treadwell. W. H. Ross. A. R. Merz und K. D. Jacob. P. Krumholz) 342

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Qualitative organische Mikroanalyse (D. G. Foulke und F. Schneider. F. Schneider und D. G. Foulke) [mit 2 Abbildungen] 347

Beziehungen zwischen den Absorptionsspektren im Ultraviolett und der Konstitution organischer Verbindungen (K. Dimroth. R. Kuhn und A. Winterstein) 351

Fortsetzung III. Umschlagseite

Johannes Gutenberg-Universität
Zoologisches Institut
MAINZ

Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums.

Zur Abscheidung und Bestimmung des Rheniums als Sulfid.

Von

W. Geilmann und G. Lange.

[Eingegangen am 15. Juli 1943.]

I. Die Fällung von Perrhenatlösungen mit Schwefelwasserstoff unter Druck.

Die quantitative Fällung des Rheniums durch Schwefelwasserstoff aus genügend stark angesäuerter Perrhenatlösung ist möglich[1]), jedoch erschwert der hohe Säuregehalt die Weiterverarbeitung der Filtrate oft erheblich, so daß ein Arbeitsverfahren, nach dem eine schnelle quantitative Ausfällung von Rheniumsulfid in erheblich schwächer saurer Lösung gewährleistet ist, unbedingt vorzuziehen wäre. Nach den bei der „Druckfällung mit H_2S" gemachten Erfahrungen war auch ein Erfolg beim Rhenium zu erwarten, trotzdem die von G. Heyne[2]) angeführten Beobachtungen nicht besonders ermutigend wirken konnten. Durch systematische Erprobung aller möglichen Versuchsbedingungen, wie Acidität der Lösungen, Art der Zuführung von Schwefelwasserstoff, Variation von Erhitzungsdauer und Fällungstemperatur und anderer mehr gelang es, die Bedingungen zu finden, die eine Fällung des Rheniums als Sulfid aus schwach saurer Perrhenatlösung sicher durchführen lassen.

Aus sehr schwach saurer bzw. neutraler Perrhenatlösung ist auch bei der Druckfällung eine quantitative Abscheidung nicht möglich, dagegen gelingt sie glatt aus Lösungen, die 1% und mehr konz. Salzsäure enthalten, wie aus der Tabelle I (S. 322) hervorgeht, die als Beispiel für die im Interesse der Kürze hier fortgelassenen zahlreichen einzelnen Versuchstabellen angeführt ist.

Die angeführten Zahlen zeigen die Brauchbarkeit der Druckfällung für die praktische Analyse, wenn auch die Neigung zu geringen Unterwerten vorhanden zu sein scheint. Abweichungen von mehr als 0,2 *mg* treten nur bei zu kurzer Erhitzungszeit auf; sie machen sich sofort kenntlich durch eine rötliche Färbung der über dem Niederschlag stehenden

[1]) W. Geilmann und Fr. Weibke, Ztschrft. f. anorg. Chem. **195**, 289 292 (1931); vgl. diese Ztschrft. **90**, 227 (1932). — [2]) G. Heyne und K. Moers, Ztschrft. f. anorg. Chem. **196**, 143 (1931).

Flüssigkeit und verschwinden, sobald noch etwas weiter erhitzt wird. Bei recht langer Erhitzung ist aus einer nur ganz schwach sauren Perrhenatlösung eine quantitative Abscheidung zu erzwingen.

Tabelle I.
Abhängigkeit der Druckfällung des Rheniums von Säurekonzentration und Erhitzungszeit.

Konzentration an HCl %	Erhitzungszeit Min.	Rhenium angewendet mg	Rhenium gefunden mg	Fehler mg	Konzentration an HCl %	Erhitzungszeit Min.	Rhenium angewendet mg	Rhenium gefunden mg	Fehler mg
1	30	28,07	27,77	— 0,30	5	15	30,71	30,48	— 0,23
1	60	35,92	35,74	— 0,18	5	30	36,95	36,93	— 0,02
1	105	39,14	39,08	— 0,06	5	60	33,99	33,94	— 0,05
2	30	31,03	30,98	+ 0,05	5	120	32,44	32,33	— 0,11
2	60	29,80	29,85	+ 0,05	7	15	34,89	34,71	— 0,18
2	120	31,61	31,51	— 0,10	7	30	34,38	34,35	— 0,02
3	15	25,81	25,65	— 0,16	7	60	34,38	34,35	— 0,03
3	120	29,74	29,69	— 0,05	7	90	32,64	32,65	— 0,08

Neben der Möglichkeit der Rheniumfällung aus schwach saurer Lösung bietet die nachstehend ausführlich wiedergegebene Arbeitsvorschrift zur „Druckfällung" des Rheniums den großen Vorteil, daß ein besonders leicht zu verarbeitender Niederschlag erhalten wird. Das Rheniumsulfid (Re_2S_7) fällt sehr grobflockig, setzt sich rasch ab und ist leicht filtrier- und auswaschbar. Daher ist trotz einer gewissen Umständlichkeit des Fällungsverfahrens die Bestimmung im ganzen schneller durchführbar, als es bei einer einfachen Schwefelwasserstoff-Fällung möglich ist. Innerhalb von 2—3 Stdn. ist die Fällung und Verarbeitung des Niederschlages bis zur Nitronfällung bequem zu erledigen.

Arbeitsvorschrift.

Die etwa 50 *ccm* betragende Perrhenatlösung, die nicht mehr als 0,1 *g* Re enthalten soll, wird in einer Druckflasche mit so viel konz. Salzsäure (D 1,19) versetzt, daß sie 2%, aber nicht mehr als 5% enthält, also mit 1—2½ *ccm*. Durch die am besten gekühlte, höchstens zimmerwarme Lösung wird 20 Min. lang ein lebhafter Schwefelwasserstoffstrom geleitet, um einen Teil des Rheniums bereits zu fällen und die Lösung mit Schwefelwasserstoff zu sättigen. Das Einleitungsrohr wird entfernt, anhaftende Lösung und Niederschlagsteilchen werden mit 2% Salzsäure enthaltendem, gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser in das Fällungsgefäß gespült. Die Druckflasche wird verschlossen und in ein 50° warmes Wasserbad gebracht, das anschließend schnell zum Sieden erhitzt wird. Die Druck-

flasche bleibt etwa ½ Stde. im siedenden Wasser. Dann läßt man erkalten, öffnet aber erst die völlig kalte Flasche. Das ausgeschiedene Sulfid wird auf ein Asbestpolster abgesaugt und mit angesäuertem Schwefelwasserstoffwasser gewaschen. Das Fällungsgefäß wird quantitativ ausgewaschen, aber kein Wert auf eine völlige Loslösung des Niederschlages und Überführung auf das Filter gelegt, denn das Asbestpolster wird in das Fällungsgefäß zurückgebracht und das Rheniumsulfid mit 3—5 *ccm* 5%iger Natronlauge und tropfenweise zugesetztem Perhydrol (im ganzen 2—3 *ccm*) gelöst. Die Oxydation des Sulfidniederschlages, die durch schwaches Erwärmen im Wasserbad beschleunigt werden kann, erfolgt schnell und ist beendet, wenn keine schwarzen Teilchen mehr sichtbar sind und lebhafte Sauerstoffentwicklung die Zersetzung eines Überschusses an Wasserstoffperoxyd erkennen läßt. Durch Erhitzen im siedenden Wasserbad wird letzteres zerstört. Die klare, völlig farblose Lösung wird am besten durch Absaugen durch einen mit einer Filterpapierscheibe bedeckten Goochtiegel von dem Asbest getrennt und letzterer gründlich ausgewaschen, was durch dreimaliges Aufgeben von heißem Wasser und jeweiliges und völliges Trockensaugen und Auspressen der Asbestmasse mit einem abgeplatteten Glasstabe schnell gelingt.

Die Lösung wird auf etwa 20 *ccm* eingeengt, wobei bereits eine Abscheidung von SiO_2 und $Al(OH)_3$-Flöckchen eintreten kann; sie wird mit 2 Tropfen Methylrotlösung versetzt und mit 2% Schwefelsäure angesäuert, während das Glas zu bedecken ist, um ein Verspritzen durch die freiwerdende Kohlensäure auszuschließen. Nach 15 Min. ist die stets auftretende Trübung aus der warm stehenden Lösung ausgeflockt, so daß durch ein kleines Filter filtriert werden kann. Nach dem Auswaschen mit heißem Wasser wird die Perrhenatlösung, deren Volumen etwa 50 *ccm* beträgt, in üblicher Weise mit Nitron gefällt und das Nitronperrhenat zur Wägung gebracht.

Mit gleich gutem Ergebnis kann die Druckfällung zur Abscheidung von Rheniumsulfid aus schwefelsauren Lösungen verwendet werden. Beträgt der Gehalt an freier Säure 2—5%, so fällt schnell ein besonders dichtes und leicht verarbeitbares Sulfid aus, wenn die Fällung genau so durchgeführt wird, wie für eine salzsaure Lösung beschrieben. Die bei den einzelnen Versuchen gefundenen Abweichungen zwischen gefundenen und angewendeten Rheniummengen bewegen sich in den gleichen Grenzen wie sie die Tabelle I (S. 322) zeigt, so daß auf eine nochmalige besondere Aufführung hier verzichtet wird.

Die Fällung kann in jeder Druckflasche erfolgen. Vorzüglich bewährt haben sich einfache zylindrische Gefäße aus starkwandigem Geräteglas mit kurzem Hals und starkem Rand. Gläser aus gewöhnlichem Glas sind nicht geeignet, da sie stärker angegriffen werden. Verschlossen wird die Druckflasche durch einen Gummistopfen, der im einfachsten Fall durch

kreuzweises Überbinden mit einem stärkeren Bindfaden gehalten wird. Bequemer ist freilich die Verwendung einer einfachen Hilfsvorrichtung, in der der Gummistopfen durch Schrauben im Gefäßhals festgehalten wird, wie aus der mit Maßzahlen versehenen Abb. 44 hervorgeht.

Die vorwiegend benutzten Gefäße fassen 100 *ccm*; um vor einem Zerspringen sicher zu sein, dürfen sie jedoch nur mit 75—80 *ccm* beschickt werden.

Erhitzt wird in einem hohen Eisentopf, in dem die Flaschen stehen. Bedecken mit einem Tuche schützt genügend vor der Splitterwirkung eines zerspringenden Gefäßes. Zur schnelleren Abkühlung kann ohne Bedenken das heiße Wasser langsam durch Zusatz von kaltem verdrängt werden; die Flaschen werden geöffnet, nachdem sie durch 10 Min. langes Stehen in kaltem Wasser bis auf Handwärme abgekühlt sind, wonach jeglicher Druck verschwunden ist.

Abb. 44.

II. Über die Fällung kleinster Rheniummengen durch Schwefelwasserstoff.

Es konnte bisher gezeigt werden, daß Rheniummengen von einigen Milligrammen an aufwärts unter verschiedenen Versuchsbedingungen mit Schwefelwasserstoff quantitativ zur Abscheidung gebracht werden können. Nicht zahlenmäßig belegt war dagegen die Tatsache, daß auch bedeutend kleinere Rheniummengen, abwärts bis zu ein paar tausendstel Milligrammen, mit Schwefelwasserstoff unter den gleichen Arbeitsbedingungen ausfällbar sind und somit die Möglichkeit besteht, die nach irgendeinem Verfahren aus Mineralien und Erzen isolierten Rheniumspuren durch Schwefelwasserstoff zu fällen und quantitativ abzutrennen.

Für die eigentliche Bestimmung kleinster Rheniummengen eignet sich, wie bereits an reinen Perrhenatlösungen gezeigt wurde, die colorimetrische Bestimmung als Rhodanid[1]), die auf der quantitativen Auswertung der mit Kaliumrhodanid und Zinn II-chlorid in salzsauren Perrhenatlösungen auftretenden Gelbrotfärbung beruht. Dieses für Perrhenatlösungen entwickelte und inzwischen vervollkommnete Verfahren ist sofort auf das abgeschiedene Sulfid anwendbar, sobald letzteres durch Lauge und Wasserstoffperoxyd in das Perrhenat übergeführt wird.

Rheniummengen von 0,05—0,075 *mg* je 100 *ccm* Lösung geben mit Schwefelwasserstoff nach einigem Stehen noch einen deutlichen Nieder-

[1]) W. Geilmann, Fr. W. Wrigge und Fr. Weibke, Ztschrft. f. anorg. Chem. **208**, 217 (1932); vgl. diese Ztschrft. **105**, 364 (1936).

schlag, während bei geringeren Gehalten eine wirklich erkennbare Fällung unterbleibt, wohl aber eine gewisse Verfärbung der Flüssigkeit zu beobachten ist.

Eine Abtrennung derartiger Niederschlagsspuren ist nur mit Hilfe eines Spurenfängers möglich, einem gleichfalls durch Schwefelwasserstoff fällbaren Element, das durch Adsorption, Mischkrystall- oder Doppelsalzbildung die Rheniumsulfidspuren einschließt und zu einem verarbeitbaren Niederschlag anwachsen läßt. Als „Spurenfänger" bei der Abscheidung von weniger als 10 *mg* Re je 1 *l* wurden vorgeschlagen Quecksilber, Silber- und Bleisalze[1]); für den beabsichtigten Zweck scheiden jedoch Quecksilber- und Silbersalze aus, da sie bei der späteren colorimetrischen Bestimmung zu Störungen führen.

Die zunächst mit Blei durchgeführten mehr qualitativen Versuche ergaben, daß aus 20 *ccm* Lösung Rheniummengen von 0,25—10 γ ebensogut abgeschieden werden konnten wie solche von 1—500 γ, einerlei, ob die einfache Schwefelwasserstoff-Fällung oder die „unter Druck" benutzt wurde.

Für die quantitative Auswertung erwies sich Blei als nicht besonders geeignet, da bei der Oxydation des Mischsulfides mit NaOH und H_2O_2 die gebildeten Bleioxyde durch weiteren Zusatz von Natronlauge gelöst werden müssen, weil die Abtrennung des nicht gelösten Teiles Rheniumverluste von 25—50% mit sich bringt.

Besser geeignet schien Arsen als Zusatzelement zu sein, dessen Sulfid sich leicht in Lauge und Superoxyd zum Arsenat löst und das zudem in Lösungen, die stärker sauer sind als die zur Sulfidfällung benutzten Bleisalzlösungen, ausfällt. Eine Störung der späteren colorimetrischen Rheniumbestimmung infolge von Verfärbung durch gleichzeitig ausgeschiedenes braunes Arsen trat nicht ein, da die Acidität der Lösung und die zugesetzte ZinnII-chlorid-Menge zu gering sind, um die „Bettendorffsche Probe" positiv ausfallen zu lassen.

In gleicher Weise wie mit Blei durchgeführte Versuchsreihen zeigten, daß Rheniummengen von 0,25 γ an aufwärts bis zu 0,5 *mg* nach Zusatz von 5 *mg* Arsen ohne weiteres mit Schwefelwasserstoff quantitativ zur Ausscheidung gebracht werden können, denn die Prüfung der oxydierten Filtrate auf Rhenium mit Hilfe von Kaliumrhodanid und ZinnII-chlorid verläuft völlig negativ, ein Zeichen dafür, daß sie auf keinen Fall mehr als 0,25 γ Re enthalten.

Die Abscheidung des Rheniums mit Schwefelwasserstoff erfolgt nach Zusatz von 5—6 *mg* As in Form einer As_2O_3-Lösung in verdünnter Natronlauge, wie schon beschrieben, entweder durch Druckfällung in schwach

[1]) Ida und W. Noddack, Ztschrft. f. anorg. Chem. **183**, 353, 357 (1927); vgl. diese Ztschrft. **82**, 187 (1930). — W. I. Bibikowa, vgl. diese Ztschrft. **113**, 224 (1938).

saurer oder durch einfaches Einleiten in stärker saurer Lösung. Das ausgeschiedene Mischsulfid wird ebenfalls in bekannter Weise auf ein Asbestpolster abgesaugt, mit angesäuertem H_2S-Wasser gewaschen und anschließend zum Perrhenat-Arsenat-Gemisch oxydiert, das dann zur colorimetrischen Rheniumbestimmung verwendet wird, nachdem die Lösung entsprechend eingeengt und vom Überschuß an H_2O_2 befreit worden ist.

Es ist selbstverständlich zu empfehlen, wenn irgendwie angängig, die Ausscheidung kleinster Rheniummengen in entsprechend geringen Flüssigkeitsmengen vorzunehmen.

Als recht zweckmäßig erwies sich Fällung und Weiterverarbeitung in Zentrifugengläsern, wie bereits 1931[1]) vorgeschlagen wurde. Auch die Druckfällung bei entsprechendem Säurezusatz ist in den starkwandigen Gefäßen durchführbar, diese brauchen nur durch einen Gummistopfen verschlossen zu werden, der durch eine Klammer gehalten wird. Das nach dem Zentrifugieren abgeschiedene Mischsulfid wird in 2 *ccm* 5%iger Natronlauge und 2—3 Tropfen Perhydrol gelöst und nach der Zerstörung des unzersetzten Wasserstoffperoxyds durch Erwärmen auf dem Wasserbad zur colorimetrischen Bestimmung verwendet.

Ein Bild von der Zuverlässigkeit der nach dieser Arbeitsmethode erhaltenen quantitativen Werte gibt die Tabelle II, in der die bei der „Druckfällung" erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt sind.

Tabelle II.
Fällung kleinster Rheniummengen mit Schwefelwasserstoff unter Druck und ihre colorimetrische Bestimmung.

	Rhenium				Rhenium		
	angewendet γ	gefunden γ	Fehler γ		angewendet γ	gefunden γ	Fehler γ
Spurenfänger Arsen	0,7	0,5	— 0,2	Spurenfänger Blei	1,6	1,7	— 0,1
	3,4	4,0	+ 0,6		5,4	6,0	+ 1,0
	5,6	6,0	+ 0,4		8,4	8,0	— 0,4
	8,0	8,25	+ 0,25		44,0	40,0	— 4,0
	9,0	9,0	± 0,0		82,0	86,0	+ 4,0
	10,0	7,0	— 3,0		100,0	100,0	± 0,0
	36,0	32,0	— 4,0				
	52,0	48,0	— 4,0				
	86,0	87,0	+ 1,0				
	100,0	105,0	+ 5,0				

Die beobachteten Abweichungen zwischen angewendetem und gefundenem Rhenium betragen bei den kleinen Mengen nur einige Zehntel γ,

[1]) W. Geilmann und Fr. Weibke, Ztschrft. f. anorg. Chem. **195**, 289, 302 (1931); vgl. diese Ztschrft. **90**, 227 (1932).

um bei den größeren, absolut gemessen, entsprechend anzusteigen. Diese Abweichungen müssen aber nicht nur auf Unvollständigkeit der Schwefelwasserstoff-Fällung, sondern auch auf die Fehler der colorimetrischen Bestimmung zurückgeführt werden, die sich, wie später noch gezeigt werden wird, innerhalb der hier beobachteten Grenzen bewegen.

Obgleich die Verarbeitung der mit Bleizusatz gefällten Niederschläge erschwert ist, zeigen die erhaltenen Werte keine Unterschiede gegenüber den bei Arsenzusatz gewonnenen Zahlen. Obige Ergebnisse beweisen aber auf jeden Fall, daß eine Kombination von Schwefelwasserstoffabscheidung und colorimetrischer Rheniumbestimmung geeignet ist, um Rheniummengen von 1—100 γ mit genügender Genauigkeit quantitativ zu ermitteln.

Bei der Verarbeitung größerer Flüssigkeitsmengen und der Verwendung von Asbestfiltern können gelegentlich etwas stärkere Schwankungen zwischen angewendeter und gefundener Rheniummenge eintreten, nichtsdestoweniger sind auch hier die Unterschiede durchaus tragbar, einerlei, ob die Fällung mit Schwefelwasserstoff unter Druck in schwach saurer Perrhenatlösung oder durch einfaches Einleiten in stark saurer Lösung erfolgt ist.

III. Über das Verhalten von Rhenium beim Alkalicarbonat-Schwefel-Aufschluß.

Nach qualitativen Versuchen werden Rheniumverbindungen durch kurzes Schmelzen mit Alkalicarbonat-Schwefel-Gemisch in Rheniumsulfid (ReS_2) übergeführt, das beim Lösen der Schmelze in Wasser in schwarzen Flocken zurückbleibt. Bliebe hierbei Rhenium quantitativ und vor allem als leicht lösliches Sulfid zurück, so würde der Alkalisulfidaufschluß eine bequeme Trennungsmethode für Rhenium von den thiosalzbildenden Elementen, vor allem von Molybdän, bieten.

Zur Prüfung dieser Fragen wurden gewogene Mengen an Kaliumpermanganat mit der 8—10fachen Menge eines Gemisches von 4 Teilen Soda bzw. Pottasche und 3 Teilen Schwefel in üblicher Weise im geschlossenen Porzellantiegel aufgeschlossen[1]). Beim Lösen der Schmelze in Wasser schied sich dichtes, schwarzes Rheniumsulfid ab, und es wurde eine rein goldgelbe Lösung erhalten, die beim Stehen unverändert blieb und aus der beim Ansäuern ein rein weißer Niederschlag von Schwefel fiel, in dem sich ebensowenig eine Spur Rhenium nachweisen ließ wie in der erhaltenen sauren Lösung.

Demzufolge bleibt beim Schwefel-Alkali-Aufschluß das Rhenium als unlösliches Sulfid zurück, so daß die Trennung von den unter den gleichen Bedingungen löslichen Thiosalzen ohne weiteres möglich sein muß.

[1]) H. Biltz und W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen, 3. Aufl., S. 240 (1940).

Wider Erwarten macht die Weiterverarbeitung des anfallenden Sulfides so erhebliche Schwierigkeiten, daß die praktische Verwendung der Alkalicarbonat-Schwefel-Schmelze erheblich beschränkt, wenn nicht ganz unmöglich wird.

Abgesehen davon, daß ein Teil des Sulfides fest an der Wand des Aufschlußtiegels haftet, löst sich die schwarze Masse sehr schwer in Natronlauge und Wasserstoffperoxyd. Erst beim Kochen tritt teilweise Lösung ein. Ein hier verbleibender Rest widersteht selbst der Einwirkung von Bromwasser bzw. Brom oder starker Salpetersäure und kann nur durch eine Schmelze mit Natriumcarbonat-Superoxyd zerlegt werden.

Die mikroskopische Untersuchung dieser unlöslichen Masse zeigt, daß sie aus einem Gemisch von schwarzen, zum Teil bereits stark angegriffenen Blättchen und gut ausgebildeten, in der Aufsicht schwarz, in der Durchsicht rot erscheinenden Krystallen besteht. Diese Krystalle entstehen sowohl beim Schmelzen mit Pottasche und Schwefel, als auch bei Verwendung von Soda und Schwefel in stets wechselnder Menge. Sie enthalten neben Rhenium und Schwefel in merklichen Mengen Alkali und werden durch Kochen mit Natronlauge und Wasserstoffperoxyd kaum angegriffen, ebenso sind sie völlig unlöslich in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure. Durch längeres Kochen mit konz. Schwefelsäure bei dauerndem Zusatz von konz. Salpertersäure kann man sie in Lösung bringen, wobei aber weitgehende Verflüchtigung von Rhenium eintritt. Das geeignetste Aufschlußmittel ist eine Schmelze mit Soda-Superoxyd-Gemisch, wobei unter lebhafter Reaktion Perrhenat und Alkalisulfat entstehen.

Die Notwendigkeit des Superoxydaufschlusses für die bei der Alkali-Schwefel-Schmelze hinterbleibenden Sulfide macht die Verwendung in der praktischen Analyse eigentlich unmöglich, da die Abtrennung des Rückstandes aus der wäßrigen Sulfidlösung kaum einwandfrei durchführbar ist. Eine Abtrennung durch Papierfilter verbietet sich von vornherein, da ein Veraschen des Filters vor dem Aufschluß nicht zulässig ist. Auch die Filtration durch ein Asbestpolster scheidet aus, da Asbest bei der Superoxydschmelze ebenfalls aufgeschlossen wird und der dadurch bedingte hohe Silicatgehalt der Schmelzen die Weiterverarbeitung nicht gerade erleichtert, wenn auch nicht ganz unmöglich macht.

Wenn aus diesen Gründen die Schwefel-Alkalicarbonat-Schmelze für die praktische Analyse nahezu bedeutungslos ist, so ist die beobachtete Bildung der roten Krystalle von Interesse. Versuche, durch Änderung aller möglichen Arbeitsbedingungen, wie Mischungsverhältnis und Menge der reagierenden Stoffe, Erhitzungstemperatur und Dauer und andere mehr, zu reinen und einheitlichen Krystallbildungen zu kommen, waren mehr oder weniger erfolglos. Man erhält stets ein Gemisch von flockigem schwarzen Sulfid, von schwarzen Blättchen und roten Krystallen in wechselnden Mengen. Die günstigsten Ausbeuten wurden nach folgender Arbeitsvorschrift erhalten: Etwa 100 *mg*

Kaliumperrhenat werden mit der 8fachen Menge Alkalicarbonat-Schwefel-Gemisch (5:3) im bedeckten steilwandigen Porzellantiegel (20 *ccm* Inhalt) zunächst schwach erhitzt. Innerhalb von 40—50 Min. wird die Temperatur bis zur vollen Hitze eines guten Teclubrenners gesteigert, wobei die Schmelze im Tiegel 2mal umgeschwenkt wird. Anschließend wird 20 Min. lang in einer Winklerschen Tonesse geglüht und das Umschwenken des Tiegels bei abgenommenem Deckel einige Male wiederholt. Danach drosselt man langsam die Gaszufuhr des Brenners, so daß im Laufe von weiteren 20 Min. die Schmelze erstarrt. Nach völligem Erkalten wird mit heißem Wasser das Alkalisulfid fortgelöst und der unlösliche Teil, in dem die glänzenden Krystalle meist sofort zwischen den schwarzen Massen zu erkennen sind, durch Abgießen der Sulfidlösung als Rückstand gesammelt. Es ist ganz zweckmäßig, die bei mehreren Aufschlüssen anfallenden Rückstände zu vereinigen und gemeinsam weiter zu verarbeiten. Sie werden zunächst durch mehrfaches Waschen mit warmem Wasser restlos vom Alkalisulfid befreit, dann wird durch Schlämmen mit Wasser die Hauptmenge des flockigen, schwarzen Teiles entfernt. Anschließend wird der Rest durch kurzes Erwärmen mit 5%iger Natronlauge unter Zusatz von einigen Kubikzentimetern 3%igem Wasserstoffperoxyd herausgelöst. Nach dieser Behandlung sind die schwarzbraunen Krystalle fast rein zurückgeblieben, sie enthalten jedoch häufig Glasur oder Porzellansplitter, die durch Schlämmen mit Bromoform abgetrennt werden.

Abb. 45.

Es gelang nicht, durch Verwendung größerer Substanzmengen bessere Ausbeuten zu erhalten; die Krystalle treten mengenmäßig gegen die schwarzen Massen zurück. Eine wesentliche Rolle für die Bildung der Krystalle scheinen Oxydationsvorgänge zu spielen, denn in den Fällen, wo durch etwas stärkeren Luftzutritt ein weitgehenderes Abbrennen des Schwefels eintrat, schien die Bildung der Krystalle begünstigt zu sein, eine Erscheinung, die aber auch nicht regelmäßig zu beobachten war. Ein Unterschied im Verhalten von Natriumcarbonat-Schwefel-Gemisch und Pottasche besteht nicht. Mit beiden treten die Krystallbildungen gleichmäßig auf.

Die gereinigte, mit Alkohol und Wasser gewaschene und getrocknete Krystallmasse stellte ein sehr feines, fast schwarz erscheinendes Pulver mit blitzenden Flächen dar. Einzelkrystalle können bis zu 0,2 *mm* groß werden, die Hauptmasse ist jedoch erheblich kleiner und nicht größer als 0,05 *mm*, wie die mikroskopische Vermessung ergibt. Man beobachtet vorwiegend kleine Täfelchen von rhombenförmigem Querschnitt. Der spitze Winkel beträgt etwa 80°, die Auslöschung erfolgt in der Richtung der Diagonalen, soweit es bei den durchweg sehr dunkelroten Krystallen überhaupt erkennbar ist. Zum Teil finden sich mehr oder weniger ausgedehnte Einschlüsse einer schwarzen Masse in den sonst gleichmäßig rot gefärbten Krystallen. Neben diesen einfachen Täfelchen treten auch Formen mit Kombinationsflächen auf, die aber infolge ihrer größeren Form fast schwarz erscheinen und schwer richtig zu beurteilen sind. Einwandfrei beobachtet sind die in Abb. 45 wiedergegebenen Formen.

Wie zu erwarten, ergibt die Röntgenaufnahme nach Debye-Scherrer ein eigenes sehr linienreiches Bild, in dem weder die Interferenzlinien des Kaliumsulfids, noch die des Rheniumdisulfids oder des Rheniummetalles zu erkennen sind.

Die chemische Analyse führte bei verschiedenen Präparaten zu den folgenden Zahlen:

Tabelle III.
Zusammensetzung der Krystalle.

	Aufschluß mit Soda/Schwefel		Aufschluß mit Pottasche/Schwefel		
Re	70,30	Re	67,35	67,62	67,31
S	24,51	S	24,03	23,69	23,63
Na	5,44	K	9,04	8,28	8,53
	100,25		100,42	99,59	99,47

Formel $3\,Na_2S \cdot 4{,}8\,Re_2S_{3,4}$ $3\,K_2S \cdot 4{,}71\,Re_2S_{3,5}$
$3\,K_2S \cdot 5{,}1\,Re_2S_{3,5}$
$3\,K_2S \cdot 4{,}98\,Re_2S_{3,97}$.

Infolge der Schwierigkeit der Analyse und der Unmöglichkeit, eine von Einschlüssen völlig freie Krystallmasse verwenden zu können, ist den errechneten Formeln keine allzugroße Bedeutung beizulegen. Mit Sicherheit ergibt sich, daß ein Doppelsalz von 3 Mol. Alkalisulfid mit etwa 5 Mol. Rheniumsulfid vorliegt. Ob das Rheniumsulfid als Disulfid (ReS_2) oder als ein durch K_2S stabilisiertes Trisulfid (Re_2S_3) zugegen ist, läßt sich nicht einmal sagen, ebensowenig wie feststeht, ob die in den beiden letzten Analysen beobachteten Minuswerte auf einem Sauerstoffgehalt beruhen. Unbedingt sicher ist nur, daß beim Alkalicarbonat-Schwefel-Aufschluß aus Perrhenaten gut ausgebildete Krystalle erhalten werden, die neben Rheniumsulfid Alkalisulfid führen und chemisch sehr widerstandsfähig sind.

IV. Über die Auswage von Rheniumdisulfid.

Eingehendere Mitteilungen über die Möglichkeit und Genauigkeit einer Rheniumbestimmung durch unmittelbare Auswage als Sulfid sind kaum veröffentlicht, obwohl die Bestimmung selbst bereits angewendet zu sein scheint[1]). Das gefällte Sulfid ist meistens nach der Oxydation zur Perrheniumsäure als Nitronperrhenat zur Auswage gebracht oder nach der Reduktion im Wasserstoffstrom als Metall ausgewogen worden[2]). Infolge der erforderlichen hohen Reduktionstemperatur und der Notwendigkeit, trotzdem geringe Mengen zurückgehaltenen Schwefels gesondert zu bestimmen und in Anrechnung zu bringen, hat sich dieses Verfahren nicht allgemein einführen können.

Die tensimetrische Untersuchung des Systems Schwefel-Rhenium[3]) ergibt, daß ReS_2 das einzige in einem größeren Temperaturbereich beständige Sulfid des Rheniums ist. Oberhalb von 1000° verliert ReS_2 langsam Schwefel und verflüchtigt sich merklich, während sich unterhalb von

[1]) John H. Müller und W. A. Lalande, Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 2376 (1933); vgl. diese Ztschrft. **105**, 371 (1936). — [2]) Ida Noddack, Ztschrft. f. Elektrochem. **34**, 629, 631 (1928). — [3]) R. Juza und W. Biltz, Ztschrft. f. Elektrochem. **37**, 498 (1931).

700° schwefelreichere Produkte als beständig erweisen, die als Lösungen von Schwefel in Rheniumdisulfid aufzufassen sind. Zwischen 700 und 800° stellen sich jedoch Gleichgewichte ein mit Bodenkörpern, die recht genau der Formel ReS_2 entsprechen. Hiernach müßte durch einfaches Erhitzen auf 700—800° das gefällte Heptasulfid (Re_2S_7) in reines Disulfid (ReS_2) überzuführen und damit eine schnelle und einfache Bestimmungsmethode gegeben sein, die vielleicht nicht den höchsten Anforderungen genügen, wohl aber für gewöhnliche Analysen vollauf brauchbar sein könnte. Infolge der leichten Oxydierbarkeit des Rheniumsulfids müßte das Erhitzen im Hochvakuum oder im indifferenten Gasstrom erfolgen. Wenig geeignet schien das Erhitzen im Gasstrom, da ein völliger Abschluß von Sauerstoff gewährleistet sein muß, eine Forderung, die mit einfachen Apparaten nicht zu erfüllen ist. Als Schutzgas kann nur Stickstoff oder ein Edelgas in Betracht kommen. Die Verwendung von Wasserstoff erscheint immer bedenklich, da Reduktionswirkungen nicht restlos auszuschließen sein werden.

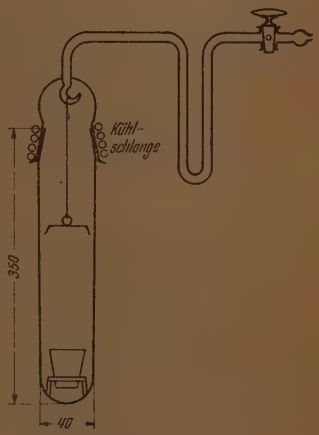

Abb. 46.

Am einfachsten durchführbar schien das Erhitzen im Vakuum in einem passenden Gefäß aus Quarz oder hochschmelzendem Glas zu sein, vor allem da sich zeigte, daß bereits bei dem mit der normalen Gaedepumpe erreichbaren Vakuum die Oxydation des Sulfides unterblieb.

Zur Durchführung des Verfahrens wurden Rheniumlösungen mit genau bekannten Mengen von Kaliumperrhenat in üblicher Weise und unter Druck mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das ausgeschiedene Sulfid wurde im Porzellanfiltertiegel gesammelt und mit 5% konz. Salzsäure enthaltendem Schwefelwasserstoffwasser gewaschen. Der möglichst trocken gesaugte Tiegelinhalt wurde zur Entfernung des anhaftenden Wassers dreimal mit trockenem Aceton durchgespült und anschließend im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz erhitzt.

Das Erhitzen erfolgte in einem einseitig geschlossenen, 35 *cm* langen 40 *mm*-Rohr aus Supremaxglas (Abb. 46). Durch einen Schliff konnte über ein Kondensationsrohr die Verbindung mit der Gaedepumpe hergestellt werden. Um eine zu starke Erhitzung des Schliffes durch Wärmestrahlung zu verhindern, war in der Schliffkappe ein Glashaken angeschmolzen, an dem ein Porzellantiegeldeckel hing. Außerdem wurde durch ein umgewickeltes Bleirohr der Schliff selbst mit Wasser gekühlt. Der

mit dem Sulfid beschickte Tiegel stand auf einem kleinen Porzellandreieck am Boden des Erhitzungsrohres, das in einem kleinen auf 750° eingestellten Platintiegelofen erhitzt werden konnte, wobei zwischen Ofenwand und Rohr ein Thermoelement geschoben wurde, so daß eine dauernde Temperaturkontrolle möglich war. Nach dem Einsetzen des Tiegels und Aufsetzen der Kappe wurde mit der Pumpe auf etwa 1 *mm* Hg-Druck evakuiert. Der Ofen wurde eingeschaltet und die Temperatur innerhalb von 1 Stde. auf 750° gebracht und hier noch eine weitere Stunde gehalten. Nach dem Erkalten im Vakuum wurde der Tiegel mit einem Glashaken herausgezogen und gewogen. Danach wurde der zusammengesinterte Tiegelinhalt mit einem erwärmten, flachgedrückten Glasstab zerdrückt und der Tiegel nochmals auf 750° erhitzt und ½ Stde. bei dieser Temperatur gehalten, wobei selbstverständlich gründlich evakuiert wurde. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Werte sind in der Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV.
Rheniumbestimmung als ReS_2 durch Glühen von Re_2S_7.

Re angewendet *mg*	ReS_2 gefunden *mg*	Theoret. Faktor Re berechnet *mg*	Theoret. Faktor Fehler *mg*	Empir. Faktor Re berechnet *mg*	Empir. Faktor Fehler *mg*	Formel: Re : S
36,63	49,6	36,90	+ 0,27	36,69	+ 0,01	1 : 2,06
48,99	66,2	49,25	+ 0,26	48,90	− 0,09	1 : 2,05
36,69	49,7	36,97	+ 0,28	36,71	+ 0,02	1 : 2,06
32,32	43,7	32,51	+ 0,19	32,28	− 0,04	1 : 2,05
38,88	52,7	39,21	+ 0,33	38,93	+ 0,05	1 : 2,06
126,88	171,2	127,37	+ 0,49	126,50	− 0,38	1 : 2,03

Trotz der langen Erhitzungszeit ist ein restloser Übergang in ReS_2 nicht erfolgt, wie aus den in der letzten Spalte angegebenen Formeln der Niederschläge hervorgeht. In voller Übereinstimmung mit W. Biltz und R. Juza mußte hier ebenfalls festgestellt werden, daß ein schwefelreicheres Sulfid anfiel. Demzufolge sind die mit dem theoretischen Umrechnungsfaktor von ReS_2 zu Rhenium (0,74432) erhaltenen Werte durchweg zu hoch ausgefallen. Die Konstanz der Formeln der einzelnen Niederschläge ließ die Berechnung eines empirischen Faktors als berechtigt erscheinen, der sich zu 0,73862 ergibt. Die mit ihm errechneten Rheniumwerte weichen fast gar nicht von den angewendeten Mengen ab.

Waren die Proben kürzere Zeit erhitzt worden, so wurden Schwefelmengen von mehr als 1 *mg* zurückgehalten. Nochmaliges Erhitzen lieferte noch keine Gewichtskonstanz, wenn nicht durch Zerdrücken der Klümpchen die Oberfläche der Masse vergrößert wurde. Eine zweite Wiederholung des Erhitzens ergab praktisch keine Gewichtsänderung mehr.

Ohne Schwierigkeit werden mit dem Rheniumsulfid ausgefallene leicht flüchtige Metallsulfide beim Glühen entfernt, z. B. Arsensulfid. In Mischungen von 40—50 *mg* Rhenium mit 50—100 *mg* Arsen konnten nach dem Glühen Rheniumsulfidmengen zur Auswage gebracht werden, aus denen sich unter Verwendung des oben angegebenen Faktors recht gut übereinstimmende Rheniummengen erreichen ließen, während bei Gebrauch des theoretischen Faktors durchweg zu hohe Gehalte beobachtet wurden, wie auch die Zahlen der Tabelle V dartun.

Tabelle V.

Rheniumbestimmungen als ReS_2 neben Arsen.

Arsen *mg*	Re angewendet *mg*	ReS_2 gefunden *mg*	Theor. Faktor Re gefunden *mg*	Theor. Faktor Fehler *mg*	Empir. Faktor Re gefunden *mg*	Empir. Faktor Fehler *mg*
58,4	42,70	58,1	43,22	+ 0,52	42,91	+ 0,21
109,0	49,31	66,6	49,55	+ 0,24	49,20	— 0,11
58,6	45,96	62,4	46,42	+ 0,46	46,09	+ 0,13
80,6	54,27	72,9	54,24	— 0,03	53,85	— 0,42
77,8	46,48	62,8	46,72	+ 0,24	46,39	0

Demnach wird beim Erhitzen das beigemischte Arsen restlos verdampft und als Bodenkörper hinterbleibt wiederum ein Rheniumdisulfid, das ebenfalls einen geringen Überschuß an Schwefel enthält, aber infolge der beim Verdampfen des Arsens eintretenden Auflockerung bleibt weniger als beim Erhitzen von Re_2S_7 allein zurück, wie die größeren negativen Fehler der mit dem empirischen Faktor berechneten Werte erweisen. Um schnell zu einem gewichtskonstanten Bodenkörper zu kommen, kann es sich sogar als zweckmäßig erweisen, Rhenium in Gegenwart von etwas Arsen zu fällen und das Mischsulfid zum Disulfid zu verglühen.

Wenn auch die vorliegenden Analysenzahlen die Brauchbarkeit des Verfahrens erweisen, so wird es wohl auf die Sonderfälle beschränkt bleiben, wo die nötigen Pumpen und sonstigen Geräte zur Verfügung stehen. Der Zeitbedarf ist beinahe ebenso groß wie bei der Bestimmung nach dem Nitronverfahren, und dabei ist die Genauigkeit nicht größer.

Zusammenfassung.

Durch Fällung mit Schwefelwasserstoff unter Druck können Perrhenatlösungen auch aus schwach sauren Lösungen quantitativ gefällt werden.

Die Abscheidung sehr kleiner Rheniummengen bis zu 0,001 *mg* abwärts ist sowohl durch Druckfällung in schwefelsaurer Lösung, als auch durch einfaches Einleiten von Schwefelwasserstoff in stark saurer Lösung möglich, wenn ein besonders zugesetztes Begleitelement mit ausgefällt wird. Als geeignet erwies sich der Zusatz von Arsen.

Bei der Schwefel-Alkalicarbonat-Schmelze bleibt das Rhenium als Sulfid zurück und bildet gut ausgebildete Mikrokrystalle eines Alkali-Rhenium-Doppelsulfids. Für analytische Zwecke ist der Aufschluß wenig geeignet.

Durch Erhitzen im Vakuum kann gefälltes Rheniumsulfid in Rheniumdisulfid übergeführt werden, das unter bestimmten Voraussetzungen zur Auswage brauchbar ist.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Capillar-Analyse. II[1]).

Von

Raphael Ed. Liesegang.

Institut für Kolloidforschung und Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt/M.

[Eingegangen am 24. August 1943.]

Ein auf ungeleimtem Papier aufgetrockneter Tropfen des Säurefarbstoffes Fuchsin S hinterläßt beim capillaren Aufstieg von Wasser keine Spur im ursprünglichen Tropfen. Aller Farbstoff sammelt sich in der vordersten Front des Wassers als schmales Band an. Läßt man den Farbstoff nach dem Verfahren von Schönbein aus der Flüssigkeit aufsteigen, so zeigt sich im feuchten Zustand ein breiter oberer Teil wesentlich stärker rot gefärbt als der untere. Nach dem Trocknen erweist sich aber auch der untere Teil noch als beträchtlich gefärbt. Das ist ja auch zu erwarten, da die Flüssigkeit immer neue Reserven von Farbstoff liefert. Erst wenn man, entsprechend der Entwicklung in der Chromatographie, nachträglich reines Wasser aufsteigen läßt, wird der ganze Farbstoff als schmales Band ganz nach oben getrieben.

Das bedeutet, daß beim Schönbein-Verfahren das aus einem Farbstoffgemisch am besten wandernde Fuchsin S nicht nur im obersten Band zu finden ist, sondern auch in den unteren Teilen des Papiers. Die Trennung der Farbstoffe ist also nicht so sauber, wie sie erwünscht ist. — Nach dieser Gegenüberstellung der Leistungsfähigkeit der beiden Verfahren kann sich zuerst die Meinung bilden, daß das Tropfenverfahren in dieser Hinsicht mehr leiste. Aber besonders die Kreuzanalyse, d. h. ein zweiter capillarer Aufstieg von Wasser (oder anderen Lösemitteln) senkrecht zum ersten Tropfenaufstieg, zeigt, daß auch hier diese Erwartungen oft sehr schlecht erfüllt werden. Daraus ergibt sich eine Kritik des älteren, besonders aber des vorgeschlagenen neuen Verfahrens der Capillaranalyse.

[1]) I. Mitteilung: Diese Ztschrft. **126**, 172 (1943).

Die bei den Capillaranalytikern bevorzugte elektrostatische Deutung besagt, daß ein negativ geladener Farbstoff wie Fuchsin S so weit wie das Wasser vordringen kann, weil er von der ebenfalls negativ geladenen Cellulose nicht elektrostatisch gebunden wird. Es möge den Systematikern überlassen bleiben, ob sie in dieser schmalen roten Linie eine Adsorption sehen wollen oder nicht. Denn Adsorption bedeutet allgemein eine Anreicherung an einer Grenzfläche. Eine solche ist hier durch das noch trockene und das nasse Papier gegeben. Auch die heikle Frage, ob sich das Säurefuchsin hier wie ein oberflächenaktiver Stoff verhält, oder ob man mit solchen Ausnahmen die Begriffe Adsorption und Oberflächenaktivität einschränken müsse, sei mehr philosophisch oder philologisch Veranlagten überlassen.

Von basischen Farbstoffen wird nach dieser Deutung so viel von der negativen Cellulose festgehalten, wie es ihrer positiven Ladung entspricht. Das rechtfertigt nicht die gewöhnlich geäußerte Meinung, daß basische Farbstoffe kaum oder überhaupt nicht capillar aufsteigen. Es war dies eine Folge der Verwendung von stark verdünnten Lösungen. Eine konzentrierte Malachitgrünlösung kann ebenso hoch aufsteigen wie ein saurer Farbstoff. Die Vorauswanderung des Wassers kann anfangs bei ihr ganz ausbleiben. Zum Schluß eines länger dauernden Versuches stellt sie sich allerdings ein. Das Malachitgrün wandert hier im Cellulosegerüst, das es vorher elektrostatisch abgesättigt hatte.

Eine bestimmte Menge des basischen Farbstoffs wird hierdurch in ihrer Wanderungsfähigkeit bei der Kreuzanalyse ausgeschlossen. Beim Aufsetzen der gleichen Farbstoffmenge ist das natürlich mehr bei einem dicken als bei einem dünnen Papier der Fall. Bringt man (durch Trocknen nach dem Aufsetzen eines jeden Tropfens) die gleiche Farbstoffmenge auf einen kleineren Fleck, so wandert dieser beim ersten Aufstieg weiter. Der Streifen kann bei der Kreuzanalyse mehr abgeben. Das sind Kleinigkeiten, die bei der Auslegung der Kreuzanalyse berücksichtigt werden müssen. Der erste Ausläufer ist ein wesentlicher Bestandteil des Gesamtbildes.

Die Menge der im Erstaufstieg gebundenen basischen Farbstoffe ist oft klein. Das zur elektrostatischen Absättigung der Cellulose Notwendige bringt eine dem Farbchemiker nicht genügende Farbsättigung. Daraus erklärt sich die den Elektrostatikern zuerst überraschende Angabe der Techniker, daß reine Cellulose z. B. mit Malachitgrün nur mit Hilfe einer Beize stärker angefärbt werden könne. Unmittelbar mehr Farbstoff nehmen die ligninähnlichen Inkrusten auf, wie man sie auch in unreinen Fließpapieren antrifft. Sie kommen mehr für die Analyse von Papier selbst in Betracht.

Bei der Kreuzanalyse wandert also nur der Überschuß, der sich an den verschiedenen Stellen findet. Die Verteilung dieses Überschusses ist oft unerwartet. Man kann ihn am Ende der Farbschliere finden (so oft

kleiner molekulare Säurefarbstoffe, die als Ganzes als Überschuß rechnen), aber auch in der Mitte und sogar im ursprünglichen Tropfenfleck selber. Sogar Reste von besonders weit wandernden Farbstoffen können in letzterem vorhanden sein. Deshalb findet man bei der Kreuzanalyse über dem Anfangsfleck zuweilen eine steil aufsteigende Farblinie.

Bei den Versuchen, dies zu deuten, ist zunächst zu beachten, daß beim Tropfenversuch das aufsteigende Wasser erst den Farbstoff auflösen muß. (Ganz und unvollkommen getrocknete Tropfen können sich deshalb verschieden verhalten.) Die Auflösungsgeschwindigkeit der einzelnen Farbstoffe und ihre gegenseitige Beeinflussung spielen also eine Rolle. Nur das Wasser, das durch den ursprünglichen Flecken hindurchzieht, vermag beim Erstaufstieg Farbstoff mitzunehmen, das der breiten Nachbarschaft ist ohne Bedeutung. Auch hier ist also die Breite des Tropfflecks von Bedeutung.

Als zweites ist die zeitweilige Porenverstopfung durch gewisse Farbstoffe (Rhodamin, Flavine) zu beachten. Diese kann nicht nur im Ursprungsfleck, sondern auch in der Mitte oder am Ende der ersten Schliere auftreten, d. h. dort, wo sich überhaupt besonders viel Farbstoff angehäuft hat. Über solchen porenverstopften Stellen zeigt sich eine Mulde im Wasserspiegel der ersten Zeit. Das muß die Farbstoffverteilung der Nachbarschaft beeinflussen. Denn der Farbaufstieg erfolgt immer senkrecht zu den jeweiligen Wasserstandslinien. Solche Stellen suchen anscheinend Farbstoff der Nachbarschaft über sich zu konzentrieren. Hat man den Werdegang bei der Kreuzanalyse nicht beachtet, so kann das fertige Bild irreführen. Eine gelegentliche Markierung einiger Wasserstandslinien beseitigt aber die Irrtumsmöglichkeit. An Stellen, wo anfangs durch Porenverstopfung der Aufstieg am meisten gehemmt war, findet sich später meist der stärkste Farbaufstieg, weil dort die Farbstoffe konzentriert waren.

Erst wenn diese Kritik einsetzt, lassen sich die Ergebnisse dieser Kreuzanalyse richtig deuten.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. K. Fresenius.

Literatur. A. F. Holleman, Lehrbuch der Chemie. Erster Teil: Anorganische Chemie. Völlig neu bearbeitet von E. Wiberg. 22. und 23. Auflage. XX, 647 Seiten mit 154 Abbildungen. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin 1943. Preis geb. RM. 13.80.

Die ungewöhnlich hohe Zahl von Auflagen — im Jahre 1900 erschien die erste, 1937 die 21. Auflage[1]) — zeigt wohl am besten, welche Verbreitung das bekannte Lehrbuch der anorganischen Chemie von Holleman gefunden hat. Die Beliebtheit, deren es sich erfreut, ist sicher darauf zurückzuführen, daß Verfasser und Bearbeiter es verstanden haben, das Buch durch sorgfältige Bearbeitung dem jeweiligen Stand der Forschung anzugleichen, sobald deren Ergebnisse gesicherter Besitz der Wissenschaft geworden waren.

Nunmehr hat das Werk durch E. Wiberg eine grundlegende Umgestaltung erfahren. Schon rein äußerlich ist an dem größeren Format und Umfang und an der Zahl der Abbildungen zu erkennen, daß nicht eine neue Bearbeitung des Holleman vorliegt, sondern ein neues Buch.

Der erste Hauptteil „Atom und Molekül" behandelt die chemisch-physikalischen Grundbegriffe und führt in das abgekürzte „Periodensystem" ein. Der zweite Hauptteil „Hauptgruppen des Periodensystems" beginnt mit den Edelgasen, den Halogenen und Chalkogenen und endigt mit der Gruppe der Alkalimetalle. Eingefügt ist ein Kapitel über die Elektronentheorie der Valenz. Der dritte und letzte Hauptteil „Nebengruppen des Periodensystems" bespricht zunächst das Gesamtperiodensystem und dann, mit der Kupfergruppe beginnend, mit der Gruppe der Platinmetalle endigend, die sämtlichen Nebengruppen. Darüber hinaus bringt er zwei überaus wichtige und interessante Kapitel über die Radioaktivität und über die künstliche Elementumwandlung.

Das Buch ist klar und anregend geschrieben. Der Verzicht auf die bisher bei der Formelschreibung gebräuchlichen Valenzstriche macht den Leser von vornherein mit der Denkweise der Elektronentheorie vertraut, die in verständlicher Weise erklärt wird. Der Holleman-Wiberg bringt aber nicht nur Theorie, sondern er vermittelt auch die Kenntnis der technischen Anwendung und der Verfahren der chemischen Großindustrie. Er ist nicht nur dem Chemie Studierenden zu empfehlen, sondern auch dem in der Praxis stehenden Chemiker, der sich etwa über eine bestimmte Frage orientieren will. R. Fresenius.

Heizvorrichtungen, Thermostaten. Ein elektrisches Heizgestell für einen Mikrokjeldahlapparat beschreibt die Laboratoriumsleitung der Dartington Hall-Verwaltung[2]). Man braucht dazu ein Stück Asbestpappe von 6,4 *mm* Dicke, 308 *mm* Länge und 134 *mm* Breite, ein Stück derselben Pappe von 308 *mm* Länge und 109 *mm* Breite, ein Stück von 308 *mm* Länge und 32 *mm* Breite und zwei Stücke von je 101,6 × 38,1 *mm*, die zusammen einen flachen offenen Kasten mit erhöhter Rückwand bilden. Diese letztere wird mit sechs winkeligen Ausschnitten zur Schräglagerung der Kolbenhälse versehen; ferner braucht man ein Stück winklig gebogenes Aluminiumblech von 256 *mm* Länge und je 6,4 *mm* Seitenhöhe, ein Stück Isolierblock, wie man ihn für elektrische Öfen verwendet, und zwei Heizkörper, von denen jeder aus 6,4 *m* Chromnickeldraht von 0,2 *mm* Durchmesser gewickelt ist;

[1]) Vgl. diese Ztschrft. 110, 421 (1937). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 58, 79 T (1939).

Johannes Gutenberg-Universität Zoologisches Institut MAINZ

die Isolierblöcke sind 229 × 308 × 38 *mm* groß und können leicht mit einem Messer so geschnitten werden, daß man Kanäle herstellen kann, in denen die Leitungsdrähte liegen, und Vertiefungen, in denen die Kolben lagern. Die Heizspiralen stellt man her, indem man die Drähte um einen Glasstab von 4,77 *mm* Dicke wickelt, und man kann sie hintereinander oder parallel schalten. Die Rückleitung der Heizspiralen aus Kupfer führt durch den Isolierblock durch Kanäle, die man mittels eines abgeplatteten kräftigen und wie ein Drillbohrer zu benutzenden Drahtes herstellt. Man kann die Anschlüsse auch in die Mitte der Vorderwand einsetzen. Die Drähte haben 30 Ω je 0,9144 *m* und jedes Element nimmt etwa 250 Watt bei 230 Volt auf. Die Seitenwände werden an den Aluminiumwinkeln, die zugleich die Beine des Gestells bilden, mit versenkten Messingschrauben befestigt, und der Boden wird von vier Messingmuttern und -bolzen getragen, die durch die Beine geführt sind und nach der Innenseite der Winkel vorspringen. Der Beschreibung sind ein Photogramm sowie Grund- und Aufriß des Apparates beigegeben.

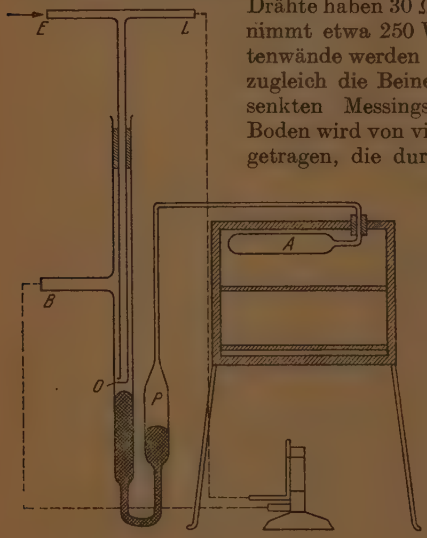

Abb. 47.

Den Bau eines billigen Wasserthermostaten für Löslichkeitsmessungen bespricht W. J. Knox[1]), und zwar handelt es sich um die Beschreibung und Konstruktion eines Thermostaten mit konstanten Temperaturen innerhalb von 0,1° C.

Einen Thermoregulator zur direkten Überwachung des elektrischen Stromes in Heizbädern hat F. E. Holmes[2]) angegeben. Die Wirkungsweise der Apparatur, mit deren Hilfe man Temperaturen innerhalb 1° C beliebig lange konstant halten kann, beruht auf der Unterbrechung des elektrischen Stromes durch tropfendes Quecksilber in Wasserstoffatmosphäre. Die Anordnung ist in der Originalarbeit genauestens beschrieben und abgebildet.

Eine selbsttätige Temperatureinstellung für einen gasbeheizten Laboratoriumstrockenschrank beschreibt E. Boye[3]). Die Anordnung, wie sie Abb. 47 zeigt, läßt sich mit den einfachsten Hilfsmitteln herstellen. Sie besteht aus einem möglichst dünnwandigen, einseitig geschlossenen Luftbehälter A, einem Reagensglas von etwa

[1]) Journ. Chem. Educat. **15**, 343 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 2974 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 481 (1937). — [3]) Chem. Ztg. **61**, 953 (1937).

25 *ccm* Inhalt, an dessen ausgezogenem Ende ein möglichst enges Glasrohr angeschmolzen ist, das nun zu der Pipette P von etwa 50 *ccm* Inhalt führt. Deren anderes Ende ist wieder nach oben gebogen und mit einem Glasrohr von etwa 8 *mm* Durchmesser verschmolzen, das in einer Höhe von 30 *cm* ein seitliches Ansatzrohr B trägt. In dem senkrechten Rohr ist ein Glasrohr von etwa 40 *cm* Länge und etwas geringerem Durchmesser senkrecht auf und ab verschiebbar angebracht und mittels eines Stückchens mit Glycerin befeuchtetem Gummischlauch gasdicht eingesetzt, so daß es leicht auf eine gewünschte Höhe eingestellt werden kann. Das obere Ende dieses beweglichen Glasrohres ist T-förmig ausgebildet, das untere Ende ist mit einer kleinen seitlichen Öffnung O versehen, so daß gegen Ende der Temperatureinstellung die Größe der Heizflamme auf etwa die Hälfte herabgemindert werden kann. Man füllt zur Inbetriebsetzung durch das Steigrohr Quecksilber ein, so daß es etwa 12 *cm* hoch zu stehen kommt, und schiebt dann das bewegliche Rohr ein, leitet bei E das Heizgas ein, verbindet B durch einen Gummischlauch mit der Hauptgaszuführung eines Teclubrenners und L durch einen Schlauch mit der Lockflammenleitung desselben Brenners. Man stellt dann die gewünschte Temperatur durch Verschieben des beweglichen Rohres ein und kann durch Anbringen von Marken eine Eichung durchführen und auf $\pm 1^0$ C konstante Einstellung erzielen.

Eine automatische Kühlvorrichtung für Thermostaten beschreibt A. B. Garrett[1]). Das Prinzip der Vorrichtung ist vom Verfasser bereits früher[2]) beschrieben. Nur gelangt jetzt an Stelle des Relais eine Gleichrichterröhre (Thyratronröhre) zur Anwendung.

Einen Thermostaten mit Selbstregulierung für tiefe Temperaturen konstruierten L. Ju. Kurtz und W. G. Woano[3]) unter Anwendung von flüssiger Luft, mit dem es möglich ist, tiefe Temperaturen (von 0 bis —150° C) während einiger Tage mit einer Genauigkeit von $\pm 1^0$ C zu unterhalten. Dieser Thermostat verbraucht z. B. zur Abkühlung auf —40° C bis —60° C 1—1½ *l* flüssige Luft und zum Einhalten dieser Temperatur während 12 Stdn. weitere 3 *l*. Die Originalarbeit enthält die genaue Beschreibung des Thermostaten.

Einen Thermostaten, dessen Genauigkeit von der Temperatur der Umgebung unabhängig ist, hat B. Jelinek[4]) vorgeschlagen. Die Einrichtung beruht auf der Möglichkeit, den Relaisstrom durch die Ausdehnung einer Flüssigkeit, die ein bestimmtes Volumen einnimmt, zu unterbrechen. Der Regler unterbricht den Heizstrom in Zwischenräumen von einigen Sekunden; man kann damit eine konstante Temperatur innerhalb $^1/_{1000}{}^0$ C mehrere Stunden lang aufrecht erhalten.

K. Fresenius.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 324 (1938). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **98**, 423 (1934). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 107 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4691 (1938). — [4]) Bull. Soc. Chim de France [5] **4**, 1811 (1937).

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. A. Eichler.

Literatur. S. Walter Souci, unter Mitwirkung von Franz Fischler und Heinrich Thies, Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie. Springer-Verlag, Berlin 1943.

Erster Teil: Praktikum der qualitativen Analyse. Dritte Auflage, IX, 139 Seiten. Preis brosch. RM. 6.50.

Zweiter Teil: Ausführung qualitativer Analysen. Dritte Auflage, XII, 128 Seiten. Preis brosch. RM. 5.40.

Diese beiden ersten Teile von Soucis Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie, die jetzt in dritter Auflage vorliegen, unterscheiden sich nur ganz unwesentlich von der vorigen Auflage. Es kann deshalb auf die ausführliche Besprechung der zweiten Auflage beider Bändchen an dieser Stelle[1]) hingewiesen werden. Die rasche Folge der Auflagen zeigt, daß die beiden Teile der Anleitung sich gut eingeführt haben. Es ist zu hoffen, daß auch der dritte Teil (Praktikum der Gewichtsanalyse) bald in neuer Bearbeitung vorliegt. R. Fresenius.

Stahl und Eisen. Die Schnellbestimmung von Mangan, Phosphor, Schwefel und Silicium gehört in den Eisenhütten- und Gießereilaboratorien zu den Grundforderungen, die im Interesse des Betriebes gestellt werden. Auf welchem Wege es gelungen ist, diese vier Begleitstoffe innerhalb weniger Minuten zu bestimmen, berichtet H. Kempf[2]). Wenn es in Amerika möglich geworden ist, die Elemente Mangan, Silicium, Kupfer, Chrom, Nickel und Molybdän in 6—8 Min. zu bestimmen, so ist dies, wie der Verfasser feststellt, nicht durch Schaffung von grundsätzlich Neuem geschehen, sondern durch ein Höchstmaß an Organisation und durch die Zurverfügungstellung reichlicher finanzieller Mittel. Besonders auf spektrochemischem Gebiet sind die Arbeiten in Amerika weit vorgetrieben worden. Das gleiche Ziel wurde in der August-Thyssen-Hütte auf rein chemischem Wege unter Heranziehung bekannter Verfahren erreicht. Hierzu war natürlich ein Höchstmaß an organisatorischer Leistung erforderlich, angefangen bei der Art der Probenahme über die Beförderung des Materials bis zur Regelung des Arbeitseinsatzes der analysierenden Laboranten. Zur Probenahme wird mittels eines Löffels in eine mit Scharnieren versehene Zangenkokille gegossen. Nach dem Abschrecken in Wasser können die 100 *mm* langen und 7 *mm* dicken Stäbchen, die noch eine Einschnürung in der Mitte haben, sofort entnommen und — durch Rohrpost — zur Aufbereitungsanlage befördert werden. Die Zerkleinerung im Stahlmörser mit dem Preßlufthammer erfordert 30 Sek. Dieses zerkleinerte Material wird durch ein Sieb von 0,075 *mm* lichter Maschenweite (Din 1171, N. 80) gegeben; der nicht durchgehende Rest kann, wie Nachprüfungen ergaben, ohne Schaden für einen richtigen Durchschnitt, verworfen werden. Die Analysenwaagen sind nicht in einem besonderen Raum untergebracht,

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **123**, 23 u. 358 (1942). — [2]) Stahl und Eisen **62**, 136 (1942); Chemie **55**, 50 (1942).

sondern befinden sich dicht neben den Abzügen. Zum Schutz gegen Korrosion wird ein durch Kaliumpermanganatlösung geleiteter Strom entspannter Preßluft in die Waagengehäuse geleitet. Zum Veraschen des Kieselsäurefilters wird ein etwas umgebauter Marsofen benutzt. Selbsttätig sich füllende und entleerende Abmeßgefäße, Stechpipetten und Büretten mit automatischer Nullpunkteinstellung sind weiter wesentliche Bestandteile dieses Schnell-Laboratoriums. Die Einzelbestimmungen selbst stützen sich auf bekannte gewichts- und maßanalytische Verfahren. So erfolgt die Bestimmung des Mangans nach dem Persulfat-Silbernitrat-Verfahren nach H. Procter Smith[1]), wozu 0,1 *g* Probegut in 25 *ccm* heißer Salpetersäure (D 1,15) unter Zusatz von 2—3 Tropfen Perhydrol gelöst wird. Das Lösen dauert bis zu 2½ Min. Die Weiterführung der Analyse erfolgt in bekannter Weise; titriert wird mit eingestellter, etwa 0,02 n-Natriumarsenitlösung. Zur Einstellung wird eine Standardprobe von bekanntem Mangangehalt benutzt, die unter den gleichen Bedingungen untersucht wird. Die Gesamtdauer der Analyse einschließlich des Einwägens beträgt 4¾ Min. Die Bestimmung des Phosphors erfolgt acidimetrisch über die Ammoniumphosphormolybdat-Verbindung. Es gelangen 0,25 *g* Probe zur Einwage, die in 25 *ccm* heißer Salpetersäure unter Zugabe von 3—5 Tropfen Perhydrol gelöst werden. Die Lösung wird mit 10 *ccm* 2,5%iger Kaliumpermanganatlösung oxydiert und der entstehende Braunsteinniederschlag durch Zusatz von 10 *ccm* 4%iger Ammoniumoxalatlösung gelöst. Darauf wird mit 50 *ccm* Ammoniummolybdatlösung unter Zusatz von etwas Filterbrei gefällt und kräftig geschüttelt. Das Fällen und Schütteln dauert 1 Min. Der Niederschlag wird in ein Filtrierröhrchen mit Filterbreistopfen filtriert, der Erlenmeyerkolben zweimal und das Filterröhrchen sechsmal mit kaltem Wasser ausgewaschen. Dann wird der Filterbreistopfen mit dem Niederschlag herausgenommen und in einen Erlenmeyerkolben mit 30 *ccm* Wasser und 10 *ccm* eingestellter Natronlauge gegeben; 1 *ccm* der Lauge entspricht 1 *mg* Phosphor. Wenn sich der Niederschlag gelöst hat, gibt man 100 *ccm* Wasser und 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und titriert mit Schwefelsäure, die der Natronlauge äquivalent ist, auf Farblos. Die gesamte Bestimmung einschließlich des Einwägens dauert 6¼ Min. Die Bestimmung des Schwefels erfolgt durch Verbrennung im Sauerstoffstrom und Titration der entstandenen Schwefelsäure auf potentiometrischem Wege, und zwar werden 0,5 *g* Probegut ohne Zuschläge bei 1350° im Marsofen verbrannt. Für die Verbrennung wird 1 Min. benötigt. Als Absorptionsflüssigkeit für die Verbrennungsgase werden 75 *ccm* einer Mischung von 150 *ccm* Perhydrol, 100 *ccm* 6%iger Kaliumsulfatlösung, 4 Tropfen im Verhältnis von 1:6 verdünnter Schwefelsäure und 15 *l* Wasser verwendet, die sich in einem Titrierbecher befinden. Nach der eigentlichen Verbrennung läßt man noch 3 Min. lang Sauerstoff durch die Lösung perlen, um die Kohlensäure auszutreiben. Die Einhaltung der richtigen Zeit wird durch einen Kurzzeitmesser mit Läutwerk gewährleistet. Die Titration erfolgt dann mit eingestellter Natronlauge, wobei der Endpunkt potentiometrisch festgestellt wird. Aus einer Tafel

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **52**, 223 (1913).

wird der Schwefelgehalt abgelesen, der der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Lauge bei 0,5 *g* Einwage entspricht. Durch Verbrennung von Normalroheisen mit bekanntem Schwefelgehalt wird der Faktor der Natronlauge ermittelt. Die ganze Bestimmung einschließlich der Einwage und der Verbrennung nimmt 5¼ Min. in Anspruch. Die gesamte Vorrichtung zu dieser Schwefelbestimmung besteht aus folgenden Teilen: Röhrenofen mit Thermoelement und Temperaturanzeigegerät, Elektrode, Bürette, Absorptions- und Titriergefäß sowie Regulierwiderstand und Galvanometer. Meßgeräte, Bürette, Zeitmesser usw. sind übersichtlich und handlich an einem Gestell angebracht. Die gesamte Vorrichtung wurde ursprünglich für die Schwefelbestimmung in Stahl ausgearbeitet und als solche auch in den Handel gebracht. Zur Bestimmung des Siliciums wird 1 *g* der Probe in einem 500 *ccm*-Becherglas mit 25 *ccm* 66%iger Überchlorsäure erhitzt. Die Überchlorsäure dieser Konzentration wird hergestellt durch Mischen von 10 Teilen 70%iger Säure und 1 Teil Wasser oder besser, da 60%ige Säure viel billiger ist als 70%ige, durch Mischen von 580 *ccm* 70%iger Säure mit 420 *ccm* 60%iger Säure. Nach beendeter Hauptreaktion kocht man unter Umschütteln weiter, wobei am Glase haftende Probereste mit abgespült werden. Der ganze Lösungsvorgang dauert 2 Min. Es werden dann vorsichtig 100 *ccm* Wasser zugegeben, worauf man durch ein Filtrierröhrchen auf einen 1 *cm* dicken Filterbreistopfen filtriert. Die Wasserzugabe erfolgt unter besonderen Vorsichtsmaßregeln, damit keine Überchlorsäurespritzer auf die Hände oder die Kleidung kommen. Nachdem das Becherglas ausgespritzt und der Niederschlag zweimal mit heißer, im Verhältnis 1:5 verdünnter Salzsäure und dreimal mit heißem Wasser ausgewaschen worden ist, wird der Filterstopfen in einem Platinglühschälchen von 50 × 40 × 10 *mm* in einem elektrischen Ofen unter Sauerstoffzuführung verascht. Es wird auf einer Schnellwaage ausgewogen und auf einer Umrechnungstabelle der Siliciumgehalt abgelesen. Die ganze Siliciumbestimmung einschließlich der Einwage dauert auf diese Weise 6¼ Min. Für alle genannten vier Schnellbestimmungsmethoden ergab sich durch Vergleiche mit den üblichen Leitverfahren, die sich auf längere Zeit erstreckten, Übereinstimmung der gefundenen Werte innerhalb der Fehlergrenzen. A. Eichler.

Mit dem Ammoniummolybdophosphat und mit der Phosphorsäurebestimmung befaßt sich F. Nydahl[1]) in einer grundsätzlichen Arbeit. Von der Feststellung ausgehend, daß es nur eine einzige Phosphorsäure-Bestimmungsmethode gibt, bei welcher der Fehler bei der Analyse optimaler Mengen innerhalb ± 0,1% liegt, nämlich die Isolierung als Ammoniummolybdophosphat und darauffolgende Umfällung als Ammoniummagnesiumphosphat nach Lösen des Molybdophosphats in Ammoniak, sucht der Verfasser eine dieser Methode hinsichtlich der Genauigkeit gleichwertige, aber schneller durchführbare Bestimmungsart. Da die direkte Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniummolybdophosphat wohl in einer großen Anzahl von Arbeiten studiert worden ist,

[1]) Lantbruks Högskolans Ann. 10, 109 (1942).

die dabei entwickelten Methoden aber mehr oder weniger nur empirischer Natur sind ohne alle Versuchsbedingungen zu berücksichtigen, hat sich der Verfasser die Aufgabe gestellt, dieses Verfahren nach allen Richtungen zu überprüfen, um damit den Grund für den Aufbau eines ergänzenden und genau arbeitenden Verfahrens zu legen. Dabei war es natürlich von großer Bedeutung, die Konzentration des Molybdäns in den verwendeten Lösungen mit möglichst großer Genauigkeit zu kennen. Aus den zahlreichen Vorschlägen erschien im Prinzip die von W. D. Treadwell[1]) angegebene maßanalytische Bestimmung nach Reduktion mit Cadmium in einem etwas modifizierten Reduktor nach Jones[2]) als am besten geeignet. Die Akzeptorlösung wurde im wesentlichen nach den Angaben von D. L. Randall[3]) bereitet; die Titerstellung der Permanganatlösung erfolgte in einer Übereinstimmung auf 0,01 *ccm* sowohl gegen wasserfreies Natriumoxalat als auch gegen KaliumeisenII-cyanid mit 3 Molen Krystallwasser. Dem Dampfdruck dieses Salzes entspricht derjenige einer gesättigten Lösung von Natriumdichromat mit dem mit 2 Molen Krystallwasser krystallisierten Salz als Bodenkörper (relative Feuchtigkeit 52% bei 20°), weshalb das KaliumeisenII-cyanid über dieser Lösung getrocknet wurde. Kleine Molybdänmengen bestimmte der Verfasser colorimetrisch nach H. Kleinmann[4]) mit KaliumeisenII-cyanid. Zur Darstellung der Lösungen von hinreichend genau bekanntem Phosphatgehalt wurde von Diammoniumhydrogenphosphat ausgegangen, das seinerseits aus Triammoniumphosphat durch Einstellen des Ammoniakdampfdruckes gemäß den Angaben von W. H. Ross, A. R. Merz und K. D. Jacob[5]) bereitet wurde.

Die Stabilität der Dodekamolybdophosphorsäure wurde durch Extinktionsmessungen von natriummolybdat-, phosphorsäure- und salpetersäurehaltigen Lösungen unter Kontrolle der Wasserstoff-Ionen-Konzentration bei 4300 Å nachgeprüft, wobei besonders auf die Arbeiten von F. Hundeshagen[6]) und P. Krumholz[7]) aufgebaut werden konnte. Aus den daraus gezogenen Schlüssen ist besonders bemerkenswert, daß im sauren Bereich das Löslichkeitsmaximum der Dodekamolybdophosphorsäure im Intervall von 2 bis 7 m-Salpetersäure (p_H-Wert 3 bis 5) liegt; das Löslichkeitsminimum liegt bei einem p_H-Wert von 1,45. Weiter ergibt sich aus gewissen Beobachtungen, daß es nicht möglich ist, Molybdänsäure durch einen Überschuß an Phosphorsäure quantitativ auszufällen. Bezüglich der Ausfällungsbedingungen kann zusammenfassend gesagt werden, daß sich in salpetersaurer Lösung ziemlich große Intervalle innerhalb der Variablen finden, in denen der Niederschlag bei quantitativer Ausfällung die berechnete Zusammensetzung hat, in denen also das Verhältnis von Mo:P = 12 und das von NH_3:P = 3 ist. Bei Molybdänüberschuß stellt sich gleichzeitig ein Ammoniumüberschuß ein. Unter-

[1]) Helv. Chimica Acta **4**, 551 (1921). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **29**, 597 (1890). — [3]) Americ. Journ. Science [4] **24**, 313 (1907); vgl. diese Ztschrft. **65**, 198 (1924/25). — [4]) Biochem. Ztschrft. **99**, 45 (1919); vgl. diese Ztschrft. **64**, 276 (1924). — [5]) Ind. Eng. Chem. **21**, 286 (1929). — [6]) Diese Ztschrft. **28**, 141 (1889). — [7]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **212**, 91 (1933).

sucht wurden folgende Variabeln: Die Konzentration an Molybdän, Salpetersäure, Ammoniumnitrat und Phosphorsäure, die Temperatur, die Zeit, die Art des Umrührens und des Reagenszusatzes. Salz- und Schwefelsäure sind zum Ansäuern ungeeignet. Eine Temperatursteigerung führt im allgemeinen zu einer Zunahme des Molybdängehaltes des Niederschlages, sei es durch Vervollständigung der Ausfällung, sei es durch Erhöhung des Molybdängehaltes im Niederschlag. Bei Lösungen, die bezüglich des Molybdängehaltes 0,001 molar sind, ist die Ausfällung bei 50° nur in einem kleinen Intervall von p_H = etwa 1,4 quantitativ; bei 20° ist sie in diesem Intervall nicht ganz vollständig. Die vom praktisch-analytischen Gesichtspunkt aus besten Resultate wurden bei 50° erhalten. Bei an Mo 0,16 bis 0,32 m-Lösungen war die Ausfällung innerhalb des ganzen untersuchten Säurekonzentrationsgebietes vollständig. Bei 80° gilt dies schon für an Mo 0,12 m-Lösungen. Man kann also bei 50° und noch mehr bei 80° die Säurekonzentration innerhalb beträchtlicher Grenzen variieren. Für die Fällungen verwendete der Verfasser neutrale Ammoniummolybdatlösungen, die vor den sauren den Vorzug einer viel größeren Haltbarkeit haben. Sie wurden hergestellt durch Lösen von 176,6 g = $^1/_7$ Mol krystallisiertem Ammoniummolybdat $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4\,H_2O$ mit der Qualitätsbezeichnung „Merck Erg. B. 5" und $^1/_7$ Mol Ammoniak auf 1 l, Filtrieren und Einstellen derart, daß die Lösung sowohl in bezug auf Molybdän als auch in bezug auf Ammonium 1 molar war. Der p_H-Wert dieser Lösung war etwa 6. Die Waschflüssigkeit bestand aus einer Lösung von 0,25 Mol Ammoniumnitrat und 0,04 Mol Salpetersäure im Liter mit einem p_H-Wert von 1,5. Die Bedeutung des Gehaltes der Lösungen an Ammoniumnitrat war ebenfalls Gegenstand eingehender Untersuchungen des Verfassers, nachdem schon sehr frühzeitig andere Autoren[1]) auf die Wichtigkeit dieses Punktes hingewiesen hatten. Bei zu hohem Ammoniumnitratgehalt kann der Niederschlag zu wenig Molybdän enthalten. Der Einfluß der Zeit auf die Zusammensetzung des Niederschlages ist schon früher u. a. von G. Jörgensen[2]) untersucht worden. Im allgemeinen ist nach den Feststellungen des Verfassers die Zeit nicht von allzugroßem Einfluß; war die Ausfällung nach 1 Stde. vollständig, so war sie es auch schon nach 15 Min. Wenn der Molybdängehalt des Niederschlages oberhalb des berechneten lag, so führte die Zeit allerdings zu einer weiteren Zunahme desselben. Als Fällungsbedingungen empfiehlt der Verfasser, die Lösung zum Sieden zu erhitzen und dann das Reagens auf ein solches Volumen verdünnt zuzusetzen, daß sich eine geeignete Mischungstemperatur einstellt. Zur Frage der Waschflüssigkeit, die ebenfalls einen Teil der Arbeit bildet, sei bemerkt, daß der Unterschied in der relativen Löslichkeit bei verschiedener Ammoniumnitratkonzentration unbedeutend ist; dagegen wird eine Abnahme der relativen Löslichkeit beim Waschen mit Wasser und in verstärktem Maße mit saurer Ammoniumnitratlösung

[1]) E. Richters, Dinglers polytechn. Journ. **199**, 183 (1871). — A. Atterberg, Landw. Vers.-Stat. **26**, 423 (1881). — G. Chesneau, Revue de métallurgie **5**, 237 (1908); vgl. diese Ztschrft. **47**, 704 (1908). — [2]) Diese Ztschrft. **46**, 370 (1907).

festgestellt. Die relative Löslichkeit in Wasser ist 2—3mal so groß wie die Minimallöslichkeit in den Ammoniumnitrat-Salpetersäurelösungen. Waschen mit 0,003 m-Salpetersäure führt zu einer mit der Anzahl der Waschungen zunehmenden Löslichkeit, was durch einen Austausch der Ammonium-Ionen des Niederschlags mit den Wasserstoff-Ionen der Lösung erklärt wird. Die Zunahme der Löslichkeit mit Erhöhung der Temperatur ist nicht so groß, daß man nicht gegebenenfalls mit warmer Waschflüssigkeit arbeiten könnte. Beim Waschen mit siedendem Wasser zersetzt sich der Niederschlag und geht durch das Filter. Als Zusätze zur Waschflüssigkeit kamen sowohl die salpetersauren als auch die salzsauren oder schwefelsauren Salze des Ammoniums und die entsprechenden Säuren zur Anwendung, und zwar in Konzentrationen von 0,01 bis 1 Mol/l für die Salze und von 0,003 bis 0,4 Mol/l für die Säuren. Bei einem gewissen, von der Ionenstärke abhängigen p_H-Wert, der im allgemeinen etwa zwischen 2 und 2,6 liegt, zeigt die relative Löslichkeit einen Minimalwert. Die relative Löslichkeit in 95%igem Äthylalkohol und in Aceton beträgt nur den fünften bis zehnten Teil der Minimallöslichkeit in den angesäuerten Ammoniumnitratlösungen. Wie weiter unten mitgeteilt, werden seitens mancher Autoren[1]) organische Flüssigkeiten als schnell trocknende Waschmittel empfohlen.

Das Löslichkeitsgleichgewicht zwischen dem Ammoniummolybdophosphat und Wasser bzw. den Ammoniumsalzlösungen stellt sich übrigens sehr langsam ein, weshalb auch nicht die wirkliche, sondern die auf Molybdän bezogene „relative" Löslichkeit bestimmt wurde; die Menge an gelöstem Phosphor liegt bedeutend unter dem Wert, der dem Verhältnis Molybdän : Phosphor = 12 entsprechen würde. Die bei steigender Molybdänkonzentration oder fallender Salpetersäurekonzentration gefundene kontinuierliche Zunahme des Molybdängehaltes des Niederschlages beruht, wie der Verfasser nachweist, auf einer von der Korngröße des Niederschlages unabhängigen Sorption. Durch Behandeln mit geeigneten Elutionslösungen, die aus 1,25 n- bzw. 0,75 n-Salpetersäure bestanden, erhält der Niederschlag wieder die richtige Zusammensetzung. Auch kleine Nitratmengen werden sorbiert, können jedoch durch Waschen mit einer angesäuerten Ammoniumsulfatlösung leicht wieder beseitigt werden. Auch ein Teil des Wassergehaltes des Ammoniumphosphormolybdats ist sorptiv gebunden; ferner werden auch Aceton und Äthylalkohol in gleicher Weise festgehalten, und zwar so stark, daß etwa Aceton noch nach 20stündigem Trocknen bei 150° nicht vollständig entfernt war. Die Angabe von A. Stutzer[2]), daß sich das Molybdophosphat nach Waschen mit Aceton oder Äthylalkohol in 1 Stde. bei 99—100° oder in ½ Stde. bei 105—106° trocknen lasse, wurde also nicht bestätigt.

Zu dem schon angedeuteten Austausch der Ammonium-Ionen des Molybdophosphatniederschlages ist zu bemerken, daß auch andere Ionen, z. B. Natrium- und insbesondere Kalium-Ion, wie schon L. Gisiger[3])

[1]) H. Neubauer und F. Lücker, diese Ztschrft. **51**, 161 (1912); A. Stutzer, vgl. diese Ztschrft. **61**, 134 (1922); A. v. Endrédy, vgl. diese Ztschrft. **85**, 290 (1931). — [2]) a. a. O. — [3]) Diese Ztschrft. **115**, 15 (1938/39).

gezeigt hat, ein starkes Vermögen zur Ersetzung des Ammoniums aufweisen. Der übrigens reversible Austausch nimmt mit der Konzentration des verdrängenden Ions zu. Die wichtige Frage des Verhaltens des Ammoniummolybdophosphats beim Erhitzen beantwortet der Verfasser durch den Vorschlag, den Niederschlag im Porzellanfiltertiegel der Porenweite 1 oder 2 nach dem Auswaschen mit angesäuerter Ammoniumnitratlösung bei 550° zu glühen[1]), wobei für das Erhitzen von 300 auf 550° eine Zeitdauer von 2 Stdn. gewählt wurde. Beim Trocknen des Niederschlages[2]) stehen sich zwei Fehlerquellen gegenüber. Wenn nur bei Temperaturen bis 150° getrocknet wird, enthält der Niederschlag noch etwas Wasser; bei Temperaturen, bei denen dieses in genügend kurzer Zeit restlos entfernt wird, treten Ammoniumverluste auf. Der getrocknete Niederschlag ist außerordentlich hygroskopisch.

Aus den für die analytische Praxis wichtigen Nutzanwendungen ist zu bemerken, daß als Fällungstemperatur eine zwischen 20° und Siedepunkt liegende Temperatur zu bevorzugen ist. Fällung bei Siedetemperatur führt, auch bei Verwendung neutraler Ammoniummolybdatlösung, leicht zur Bildung von Polymolybdaten. Die Konzentration an Molybdat und Salpetersäure soll sich nach dem Genauigkeitsgrad richten, mit dem man die Phosphorsäuremenge kennt. Kleinere Abweichungen in der Zusammensetzung des Niederschlags, die bei Unkenntnis der Phosphorsäuremenge eintreten können, lassen sich durch Elution berichtigen. Nach Reagenszusatz und Bildung des Niederschlags genügt bei größeren Niederschlagsmengen ½—1 Min. langes Umrühren; bei geringen Mengen muß die Lösung während der ersten halben Stde. nach dem Fällen, also solange sie noch warm ist, öfter umgerührt werden. Die Zeit zwischen Fällen und Filtrieren soll 1 Stde. oder mehr betragen. Die Reinigung des Niederschlags erfolgt bei Gegenwart von Fremdstoffen bei der Fällung am besten durch Umfällen. Hierzu wird der Niederschlag mit Wasser in das Fällungsgefäß zurückgespült und in 8 *ccm* 5 n-Ammoniak gelöst. Wenn nach der Umfällung wieder dasselbe Filter — der Verfasser verwendet Filtertiegel oder Filterstäbchen — benutzt wird, dann ist es meistens unnötig, den am Filter haftenbleibenden Rest ebenfalls in Lösung zu bringen. Zu der ammoniakalischen Lösung werden 2 *ccm* m-Molybdatlösung zugesetzt; das Volumen wird auf 40 *ccm* gebracht. Nach dem Zusatz von 60 *ccm* etwa 2,15 n-Salpetersäure wird sofort umgerührt.

Zur Bestimmung der Niederschlagsmenge kann das Wägen des Ammoniummolybdophosphats, das Überführen in Phosphormolybdänsäureanhydrid bei 550° oder eine titrimetrische Methode Anwendung finden. Zum ersteren Verfahren wird Waschen mit Aceton empfohlen, worauf der Niederschlag in einem Gefäß, aus dem die Luft durch Acetondampf verdrängt worden ist, bei 10—50 *mm* Acetondampfdruck getrocknet wird. Nach ½ Stde. kann gewogen werden. Diese Methode ist für technische Analysen durchaus brauchbar. Die Bestimmungsform als Anhydrid nach dem Glühen bei 550° ist die genaueste. Die Titration mit Kalium-

[1]) Vgl. C. Meineke, Chem.-Ztg. **20**, 108 (1896). — [2]) Vgl. V. Eggertz, Jern-Kontorets Ann. **14**, 1 (1859).

permanganat ist für genaue Analysen vorläufig nur bei Mengen von etwa 0,5 Millimol Phosphorsäure brauchbar. Die von E. Thilo[1]) vorgeschlagene und von H. Pemberton[2]) u. a. ausgearbeitete Methode hat der Verfasser nicht näher untersucht, da ihre Genauigkeit nicht dem seiner Arbeit zugrundeliegenden Maßstab entspricht. Nach dieser Methode, bei der der Niederschlag in Alkalilauge gelöst und die Lösung mit Salzsäure gegen Phenolphthalein zurücktitriert wird, lassen sich genaue Werte nur dann erhalten, wenn der Ammoniumgehalt des Niederschlags dem berechneten entspricht. Der Niederschlag kann erst mit Ammoniumnitratlösung und dann mit Wasser gewaschen werden, jedoch nicht gleich mit Wasser, da in diesem Falle der Ammoniumgehalt nach früher dargelegten Gesichtspunkten zu niedrig ist. Beim Waschen des Niederschlages mit Natrium- oder Kaliumsalzlösungen wird Ammonium-Ion ausgetauscht, was eine Aufwärtsverschiebung des p_H-Wertes der austitrierten Lösung und damit zu niedrige Befunde mit sich bringt.

Ein die einschlägigen Arbeiten von 66 Autoren umfassendes Literaturverzeichnis beschließt die Veröffentlichung. A. Eichler.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

P. Kainrath.

Qualitative organische Mikroanalyse. D. Gardner Foulke und Frank Schneider[3]) befürworten die Anwendung der Mikrotechnik in der organischen qualitativen Analyse. Die Verfasser wenden auf den Analysengang nach Oliver Kamm[4]) mikrochemische Methoden an und ersparen damit Zeit, Energie und Material. Der Gang gliedert sich in die physikalische Prüfung, die Reinigung, die Bestimmung von physikalischen Konstanten, die Feststellung der in der Verbindung enthaltenen Elemente, der Löslichkeit, des allgemeinen Verhaltens und schließlich die Befragung der Literatur und die Herstellung von Derivaten.

1. *Vorprüfung.* Von der unbekannten Verbindung stellt man Homogenität, Farbe, Geruch und Krystallform fest. Ein Mikroskop, besonders ein Polarisationsmikroskop, erleichtert diese Aufgabe. Ist die Substanz unrein, so muß sie nach den bekannten Methoden gereinigt werden. Die Verbrennungsprobe wird ausgeführt, indem man einen Krystall auf einem Mikro-Platinspatel in die nichtleuchtende Flamme eines Mikrobrenners langsam einführt, und gibt Aufschluß über die ungefähre Lage des Schmelzpunktes und etwaiges Sublimieren. Verbrennt die Probe unter Rauchentwicklung, so liegt eine aromatische Verbindung vor. Außerdem werden die Flammenfärbung, gegebenenfalls ein Verpuffen und der Geruch des Dampfes festgestellt. Bleibt ein Rückstand, so wird er unter-

[1]) Vgl. diese Ztschrft. 27, 251 (1888). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. 15, 382 (1893); 16, 278 (1894) und 17, 178 (1895). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 10, 104 (1938). — [4]) Qualitative Organic Analysis (1923).

sucht. Meist handelt es sich in diesem Falle um Alkali- oder Erdalkalicarbonat, das durch Flammenfärbung und Prüfung des auf einem Objektträger in 1 Tropfen Wasser gelösten Rückstandes mit Lackmusseide identifiziert wird. Ist keins von beiden Carbonaten zugegen, so muß man eine systematische qualitative Analyse durchführen. Ergibt sie ein Metall, so ist die untersuchte Verbindung ein Salz oder eine metallorganische Verbindung.

2. *Bestimmung der physikalischen Konstanten.* Am wichtigsten sind Siede- und Schmelzpunkt sowie die Dichte. Der Schmelzpunkt wird in üblicher Weise bestimmt; bei sehr kleinen Mengen ist der Apparat nach L. Kofler und H. Hilbck[1]) zu empfehlen. Für eine genaue Siedepunktsbestimmung ist die Methode von F. Emich[2]) geeignet. Zur Dichtebestimmung dienen eine Mikrowaage und ein Mikropyknometer oder die Schlämmethode von F. Emich[2]). Weitere physikalische Konstanten, wie Refraktion, spezifische Drehung, Molekulargewicht, Krystallachsen und Flächenwinkel, werden gegebenenfalls nach den üblichen Methoden bestimmt. Zur Bestimmung der Refraktion ist manchmal die Schlierenmethode von Emich[2]) brauchbar.

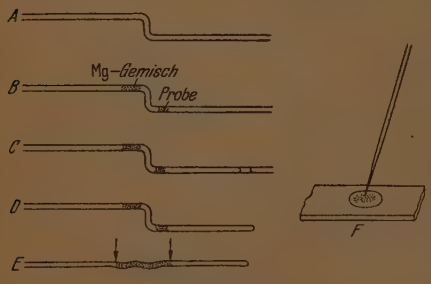

Abb. 48.
Vorrichtung zum Nachweis von Stickstoff, Schwefel und Halogenen in organischen Verbindungen.

3. *Qualitative Elementaranalyse.* Für Kohlenstoff und Wasserstoff wird auf die bekannten Nachweise verwiesen. Dagegen haben die Verfasser zum Nachweis des Stickstoffs, Schwefels und der Halogene eine neue Arbeitsvorschrift erprobt. Ein Pyrex-Capillarrohr von etwa 1 *mm* Durchmesser wird wie in Abb. 48 A gebogen. In das eine Ende stopft man eine etwa 5 *mm* lange Schicht eines in einer Achatreibschale frisch bereiteten, trockenen Gemisches von 1 Teil Magnesiumpulver mit 2 Teilen wasserfreiem Kaliumcarbonat. In das andere Ende bringt man 0,1—1 *mg* der Probe und einen 2 *mm* langen Äthertropfen. Bei Flüssigkeiten muß man jedoch den Äther vor der Probe einbringen. Das Röhrchen wird am Ende der Probe abgeschmolzen, wobei der Ätherdampf die Luft verdrängt. Das Magnesium-Kaliumcarbonat-Gemisch wird in einer Mikroflamme zum Glühen gebracht; darauf werden Probe und Gemisch gleichzeitig in einem Bunsenbrenner erhitzt, wobei die Probe über das glühende Gemisch destilliert. Nach dem Erkalten schneidet man wie in E ab und zerdrückt das Mittelstück auf einer Tüpfelplatte. Man setzt etwas heißes Wasser zu und saugt nach 5 Min. die Flüssigkeit mit einer Capillarpipette auf (F). Die Pipette wird

[1]) Mikrochemie **9**, 38 (1931); vgl. diese Ztschrft. **99**, 361 (1934). — [2]) Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl. (1926).

am anderen Ende zugeschmolzen und die Flüssigkeit in den verschlossenen Teil zentrifugiert. Man schneidet ab und nimmt die klare Flüssigkeit mit einer zweiten Pipette auf. Um den Stickstoff nachzuweisen, setzt man zu 1 Tropfen dieser Lösung 1 Tropfen EisenII-sulfat-Lösung. Nach 1 Min. bringt man die gut vermischte Lösung auf eine Tüpfelplatte und säuert mit 1 Tropfen konz. Salzsäure an. Entsteht eine Färbung von Berlinerblau, so ist Stickstoff zugegen. Bei Gegenwart von Schwefel weist man den Stickstoff aber besser durch die Bildung von EisenIII-rhodanid auf Zusatz eines Tropfens EisenIII-chloridlösung zur klaren Probe nach. Zum Nachweis der Halogene bringt man 1 Tropfen auf einen Objektträger und säuert ihn mit Salpetersäure an, indem man ihn umgekehrt über eine Flasche mit konz. Salpetersäure hält. Dann fügt man ein Kryställchen Silbernitrat oder 1 Tropfen Silbernitratlösung zu; ist die Reaktion positiv, dann muß in einer anderen Probe festgestellt werden, welches Halogen vorliegt. Die Verfasser wollen später auch dafür eine Vorschrift mitteilen. Schwefel weist man nach, indem man 1 Tropfen der Probe mit Essigsäure ansäuert und etwas Bleiacetatlösung zusetzt. Entsteht eine schwarze Fällung von Bleisulfid, die besonders auf weißem Grund gut sichtbar ist, so ist Schwefel zugegen. Wenn die Vorprüfung ergeben hat, daß die Probe verpufft, so muß man beim Erhitzen entsprechend vorsichtig verfahren.

4. *Bestimmung der Löslichkeit.* Zwei Methoden stehen zur Verfügung: Nach der Capillarmethode wird etwa 0,0001 *ccm* der Probe in eine 0,5 *mm* weite Capillare gebracht, die man dann in das Lösungsmittel taucht, bis etwa 10 *mm* aufgesaugt sind. Das Ende schmelzt man zu und zentrifugiert dann. Man mischt entweder durch Quirlen mit einem feinen Glasstäbchen, das am Ende zu einem Tröpfchen verdickt ist, oder indem man nach Verschmelzen des zweiten Endes die Probe mehrmals von einem Ende zum anderen zentrifugiert. Ist die Probe dann noch trüb oder treten zwei Phasen auf, so setzt man nochmals Lösungsmittel zu und wiederholt den ganzen Vorgang. Wenn auf Zusatz von insgesamt 50 *mm* Lösungsmittel noch eine Trübung bleibt, so bezeichnet man den Stoff als unlöslich. Ist die Probe fest, so bringt man sie in die Capillare auf die gleiche Weise, wie man ein Schmelzpunktsröhrchen füllt. Das Gewicht kann man auf einer Quarzfadenwaage bestimmen. Im übrigen verfährt man wie oben beschrieben. Gleichzeitig erlaubt die Methode eine annähernde Bestimmung des spez. Gewichtes, da beim Zentrifugieren der zu untersuchende Stoff, wenn er schwerer ist als das Lösungsmittel, nach unten sinkt. Eine andere Methode beruht auf der Bildung von Schlieren, d. h. also auf der Änderung des Brechungsvermögens, wenn ein Stoff in einem Lösungsmittel aufgelöst wird. Die Probe wird, wenn sie flüssig ist, mit einer Capillarpipette in 0,01 *ccm* des Lösungsmittels gebracht, das sich in einer Schlierenzelle von 0,02 *ccm* Inhalt befindet. Auch hier kann man aus dem Auf- oder Absteigen der Schlieren oder Tröpfchen auf das spezifische Gewicht der Probe schließen. Bei nur teilweise mischbaren Flüssigkeiten hört nach kurzer Zeit die Schlierenbildung auf; statt dessen bilden sich dann wie bei nicht mischbaren Flüssigkeiten Tröpfchen. Bei festen Stoffen bereitet man sich nach Abb. 49 (S. 350) ein kleines Schälchen, in das man eine kleine Menge

der Probe bringt. Ist die Substanz löslich, so beobachtet man beim Einbringen in die Schlierenzelle (E) die gewöhnlichen Schlieren.

Frank Schneider und D. G. Foulke[1]) liefern einen weiteren Beitrag zur Mikrotechnik der organischen qualitativen Analyse. Sie gehen nochmals in ausführlicher Weise auf die Bestimmung der Löslichkeit ein. Bei der Bedeutung, die dieser Eigenschaft zur Charakterisierung einer organischen Substanz zukommt, geben die Verfasser diesmal eine gegenüber dem ersten Bericht[2]) etwas abgeänderte Arbeitsweise an. Geeignet sind die Capillar- und die Schlierenmethode. Die Arbeitsweise der letzteren, die eine besonders rasche Bestimmung der Löslichkeit erlaubt, wird ausführlich besprochen. Wie bereits erwähnt[2]) hängt das Auftreten von Schlieren vom Unterschied des Brechungsvermögens des Lösungsmittels und der Lösung ab. Da das Brechungsvermögen einer Lösung sich mit der Konzentration ändert, können die Schlieren innerhalb gewisser Grenzen als Maß der Löslichkeit betrachtet werden. Nach Oliver Kamm[3]) bezeichnet man eine Substanz als löslich, wenn sich 1 Teil in 25 Teilen Lösungsmittel löst. Um die Empfindlichkeit der Schlierenmethode mit dieser Forderung in Einklang zu bringen, haben die Verfasser Versuche an wäßrigen Lösungen verschiedener Substanzen angestellt. Ist der Refraktionsindex hoch, so treten Schlieren auch bei geringerer Löslichkeit auf. Liegt er indessen nahe bei dem des Wassers und ist die Substanz leicht löslich, so treten sie nur bei hoher Konzentration auf. Aus den Versuchen an gesättigten wäßrigen Lösungen geht hervor, daß es notwendig ist, die Empfindlichkeit der Feststellung von Schlieren so zu begrenzen, daß sie nur dann beobachtet werden können, wenn der Unterschied der beiden Indices größer als 0,0025 ist. Dies ist der Fall, wenn statt der üblichen Schlierenzelle ein 60 *mm* langes, einseitig verschlossenes Glasrohr von 4 *mm* innerem und 6 *mm* äußerem Durchmesser verwendet wird. Flüssigkeiten läßt man aus einer Capillarpipette, deren Öffnung mit steigender Viscosität der Probe größer wird, in das mit dem Lösungsmittel gefüllte Röhrchen fließen. Die Beleuchtung soll nicht zu stark sein und schräg von unten kommen. Stehen nur sehr kleine Mengen Substanz zur Verfügung, so kann man die Probe in einen kleinen Splitter aus porösem Ton (oder gegebenenfalls in aschefreies Filtrierpapier) einsaugen und diesen Splitter mit einem Platindraht in das Lösungsmittel eintauchen.

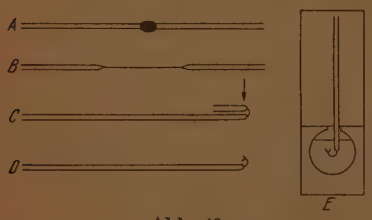

Abb. 49.

Bei festen Substanzen bereitet man zunächst in der Vertiefung einer Tüpfelplatte eine gesättigte Lösung, indem man in 1 Tropfen Lösungsmittel so viel Substanz einträgt, daß ein Rückstand bleibt. Bei ganz reinen Sub-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 445 (1938). — [2]) D. G. Foulke und Frank Schneider, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 104 (1938); vgl. diesen Bericht weiter oben. — [3]) Qualitative Organic Analysis (1923).

stanzen kann man auch etwas Lösung bis zum Auftreten einer Kruste eindampfen. Die klare Lösung wird dann mit einer Capillarpipette aufgenommen und wie eine flüssige Probe in das reine Lösungsmittel gebracht. Ist das Lösungsmittel, wie 5%ige Salzsäure und Natronlauge, selbst eine Lösung, so bringt man einige Tropfen davon gleichfalls auf die Tüpfelplatte und füllt das Röhrchen erst damit an, wenn die Probe fertig ist. Dadurch werden Konzentrationsänderungen durch teilweises Verdampfen ausgeglichen.

Bei der Untersuchung von 28 Substanzen nach dieser Methode konnte für jede die richtige Gruppenzugehörigkeit nach Kamm bestimmt werden.

P. Kainrath.

Über die Beziehungen zwischen den Absorptionsspektren im Ultraviolett und der Konstitution organischer Verbindungen berichtet K. Dimroth[1]). Die Messung der Ultraviolett-Absorptionsspektren ist für den Organiker zur physikalischen Charakterisierung farbloser Verbindungen, für die früher hauptsächlich die Brechungsexponenten bzw. die Molrefraktionen Verwendung fanden, neuerdings von Bedeutung geworden. Rein empirisch wurden dabei Gesetzmäßigkeiten gefunden, auf deren Anwendbarkeit besonders hingewiesen wird. Die Messung der U.V.-Spektren ist in jedem Laboratorium einfach durchzuführen und erfordert nur sehr geringe Substanzmengen, die außerdem vollständig zurückgewonnen werden können. Sie geschieht fast stets in Lösung, was zwar die theoretische Deutung sehr erschwert, aber für die Beschreibung und Messung, wegen der großen Einfachheit der Absorptionskurven von Lösungen, von Vorteil ist. Hierin erweisen sich die U.V.-Spektren den Ramanspektren deutlich überlegen. Neben der photographischen bewährt sich vor allem die lichtelektrische Methode, die genauere Extinktionskoeffizienten liefert. Außer durch die Form der Absorptionsbanden ist das Spektrum durch die Lage der Maxima und ihre Absorptionskoeffizienten charakterisiert. Zum Vergleich empfiehlt es sich, den molaren Absorptionskoeffizienten oder dessen Logarithmus, der nach folgender Formel berechnet wird, anzugeben: $\varepsilon = \frac{1}{c.d} . \log \frac{J_0}{J}$ (c = Konzentration in Mol/l, d = Schichtdicke in Zentimetern, J_0 = auffallende und J = durchgelassene Intensität). In jedem Fall ist eine Angabe des Lösungsmittels erforderlich. Als solches können gesättigte Verbindungen Verwendung finden, da ihre selektive Absorption unter 185 mμ liegt. Erst durch Einführung ungesättigter Reste in gesättigte Verbindungen treten charakteristische Banden auf, die nicht im kurzwelligen Ultraviolett liegen, das einer Auswertung zu große Schwierigkeiten bereitet.

Der Verfasser bespricht nun an Hand eines umfangreichen Zahlenmaterials in Form zahlreicher Tabellen, die im Original eingesehen werden müssen, einzelne ungesättigte Reste in ihrem Einfluß auf die Absorption. Als erste wird die C = C-Doppelbindung in aliphatischen Verbindungen behandelt. Das Absorptionsmaximum einer einfachen Doppelbindung liegt

[1]) Angew. Chem. 52, 545 (1939).

unter 185 mμ mit einem Extinktionskoeffizienten von etwa 10000. Durch Alkylsubstitution wird es etwas gegen Rot verschoben. Tritt jedoch die Doppelbindung in einen Ring, so ist die Verschiebung bedeutend größer. Als Regel ergibt sich, daß die Substitution eines nicht an einer Doppelbindung liegenden Wasserstoff-Atoms durch einen gesättigten Rest ohne nennenswerten Einfluß auf die Absorption ist. Mehrere isolierte Doppelbindungen lassen ebenfalls die Hauptabsorption unverändert, erhöhen jedoch den Extinktionskoeffizienten wesentlich. Bei konjugierten Doppelbindungen tritt eine Verschiebung um etwa 30—50 mμ für jede neu hinzukommende Konjugation ein; meist erfolgt auch eine Aufspaltung in Teilbanden und gleichzeitige Vergrößerung der Extinktionskoeffizienten. Substitution in konjugierten Systemen wirkt bathochrom, besonders, wenn sie an den Enden des Systems erfolgt. Liegt ein ringförmiges konjugiertes System vor, so ist diese Verschiebung besonders stark.

Als nächste werden die aromatischen Verbindungen besprochen. Sie unterscheiden sich scharf von den vorhin angeführten Systemen. Als Beispiel wird das Benzol gewählt. Der Ringschluß bewirkt hier, gegenüber anderen dreifachen Konjugationen (z. B. Oktatrienol), keine Verschiebung ins Langwellige; die Extinktionskoeffizienten sind erniedrigt und das breite Band wird in acht scharfe Teilbanden aufgelöst. Substitution wirkt stets bathochrom; dabei nimmt die Schärfe der Teilbanden in der Reihenfolge -Cl, $-CH_3$, -OH, $-OCH_3$, $-OC_2H_5$, $-NH_2$ ab, dagegen steigt meist die Extinktion. Für Phenole tritt bei der Veresterung eine ganz charakteristische Verschiebung der Maxima gegen das Kurzwellige ein bei gleichzeitigem Abfall der Extinktion auf ungefähr den zehnten Teil. Bei Disubstitution unterscheiden sich o-, m- und p-Verbindung, und zwar ist bei letzterer die bathochrome Wirkung am stärksten. Wenn ungesättigte Gruppen direkt am Kern sitzen, so tritt Annäherung an das Verhalten der aliphatischen Verbindungen auf, wenn zum Benzolring Konjugation vorhanden ist; andernfalls (z. B. Allylbenzol) ist das Verhalten normal. Für mehrere zum Benzolring konjugierte Doppelbindungen gilt sinngemäß das früher Gesagte. Bei Stilbenen und Zimtsäuren ruft Substitution am zum Ring α-ständigen C-Atom überraschenderweise eine hypsochrome Wirkung hervor. Von cis-trans-isomeren Äthylenderivaten absorbieren die letzteren bei längeren Wellen, was die Bestimmung der geometrischen Isomerie ermöglicht.

Bei den Ketonen gelten ähnliche Regeln. Hinzu tritt hier noch die leichte Meßbarkeit eines zweiten, bei kürzeren Wellen liegenden Maximums. Jede Substitution bewirkt Verschiebung gegen Rot und erhöht ε. Liegt die C = O-Gruppe in einem Ring, so liegt das Maximum der Absorption besonders weit im Langwelligen. Hinzuweisen ist hier noch auf den Einfluß des Lösungsmittels, das mit zunehmendem Dipolcharakter auf das langwellige Maximum hypsochrom wirkt, was eine Unterscheidung der C = O-Absorption von anderen ermöglicht. Treten zur C = O-Gruppe noch andere Chromophore, so gelten wieder die üblichen Regeln, wonach Konjugation den stärksten Effekt erzeugt. Verzweigung der Kette am Ende des konjugierten Systems wirkt wie immer stark bathochrom. Bei enolisierenden 1,3-Diketonen läßt sich aus der Absorption der Enolgehalt bestimmen. Außer den freien Ketonen eignen sich auch ihre Semicarbazone zur Unter-

suchung. Für Aldehyde gilt sinngemäß das gleiche wie für Ketone. Hier läßt sich in alkoholischer Lösung deutlich die Acetalbildung verfolgen.

Die Carboxylgruppe bewirkt gegen die Carbonylgruppe wesentliche Änderungen. Die Absorption liegt bei weit kürzeren Wellenlängen, wodurch die Messung erschwert wird. Der Einfluß des Lösungsmittels ist umgekehrt wie bei den Ketonen; mit steigendem Dipolcharakter tritt Verschiebung gegen Rot ein. Die Carbonsäureester verhalten sich hierbei jedoch genau wie die Ketone. Bei Salzen tritt durch Ionisation starke Veränderung ein. Von den ungesättigten Säuren zeigen wiederum nur die α,β-ungesättigten (Konjugation!) neue Banden. Hier ist auch wie bei den Ketonen das kurzwellige Maximum auswertbar. Es wandert unter dem Einfluß steigenden Dipolcharakters des Lösungsmittels gegen die kürzeren Wellenlängen, verhält sich also gerade umgekehrt wie das entsprechende Spektrum der α,β-ungesättigten Ketone. Die Dicarbonsäuren verhalten sich ähnlich wie ungesättigte Säuren.

Nehmen außer C, H und O noch andere Atomarten am Aufbau der Verbindung teil, so wird die Deutung der Spektren sehr erschwert. Doch hat auch hier die Methode bei vorsichtiger Handhabung schon wertvolle Dienste geleistet. Bei Naturstoffen sind es vor allem Polyene, Sterine und Steroide, bei denen die U.V.-Spektroskopie unentbehrlich wurde. Bei Polyenfarbstoffen läßt sich z. B. aus den Banden die Zahl der konjugierten Doppelbindungen bestimmen. Für dieses Gebiet hat R. Kuhn[1]) noch einige Farbregeln aufgestellt (siehe Original).

Bei Sterinen und Steroiden treten charakteristische Banden ebenfalls erst mit konjugierten Doppelbindungen auf. Liegen beide Doppelbindungen in einem Ring, so ist das Maximum langwelliger als bei einer Verteilung auf zwei Ringe. Interessant ist die Verfolgung des Übergangs der Provitamine D in die Vitamine unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes. Lumisterin absorbiert ganz ähnlich wie Ergosterin. Beim Übergang in Tachysterin und weiter in Vitamin D wird das Maximum gegen das Kurzwellige zu verschoben, da die beiden Doppelbindungen nicht mehr in einem Ring liegen. Da jedoch auch die Pyrovitamine die gleiche Absorption wie das Ergosterin besitzen, obwohl sie nicht in Vitamine übergehen, geht hervor, daß man auf Grund der Lichtabsorption nicht auf die Möglichkeit der Bildung antirachitischer Stoffe schließen kann. Auch über Ketone liegen zahlreiche Untersuchungen vor. Zur Erkennung ungesättigter Ketone, deren Doppelbindung zur Carbonylgruppe konjugiert liegt, ist die Tatsache, daß ihre Semicarbazone etwa 10—30 mμ langwelliger und mit höherer Extinktion absorbieren, geeignet. Durch Einführung von Brom tritt ebenfalls Verschiebung gegen Rot ein.

Zusammenfassend wird auf die Bedeutung der Ultraviolett-Spektroskopie zur Konstitutionsaufklärung, Auffindung bestimmter Substanzen, Feststellung des Reinheitsgrades und für das Studium der Tautomerie hingewiesen. Bei unreinen Gemischen ist Vorsicht geboten, da die Additivität nicht immer gilt. Ebenso wird vor Analogieschlüssen bei stickstoff-, phosphor- oder schwefelhaltigen Stoffen gewarnt. P. Kainrath.

[1]) R. Kuhn und A. Winterstein, Helv. Chimica Acta 12, 899 (1929).

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

Hanna Schmidt.

Wasseruntersuchung. Über Nachweis und Bestimmung arsenhaltiger Kampfstoffe in Trinkwässern berichten E. Schulek und P. Rózsa[1]). Die Verfasser schütteln zur Untersuchung von 100—2000 *ccm* Wasser bei einem Gehalt von 0,1—1 *mg* Diphenylarsinchlorid 5 Min. lang mit 0,05 *g* aktiver Kohle und filtrieren dann durch ein Faltenfilter von 5—7 *cm* Durchmesser. Bei höheren Arsengehalten wenden sie zur quantitativen Anreicherung eine dreimalige „fraktionierte" Adsorption mit je 0,5 *g* Kohle an. Darauf mineralisieren sie Filter und Kohle mit 5 *ccm* konz. Schwefelsäure, 5 *ccm* Perhydrol und 5 *ccm* rauchender Salpetersäure, reduzieren das fünfwertige Arsen mit 0,20 *g* Hydrazinsulfat 20 Min. lang in der Siedehitze und titrieren das dreiwertige Arsen nach Zusatz von 30 *ccm* Wasser und 0,5 *g* Kaliumbromid mit 0,01 n-Kaliumbromatlösung unter Zusatz von 1—2 Tropfen einer alkoholischen 0,5%igen p-Äthoxychrysoidinlösung[2]) als Indikator. Am Endpunkt der Titration muß bei Zugabe von α-Naphthoflavon[3]) und einigen Tropfen der Bromatlösung im Überschuß eine rostbraune Farbe auftreten. In der austitrierten Lösung wird das Arsen nach Gutzeit oder Marsh nachgewiesen.

H. T. Liem[4]) prüft Brunnenwasser auf Terbolan[5]), indem er eindampft und Bromwasser zusetzt, das bei Anwesenheit von Spuren des Desinfektionsmittels Trübung und Nädelchen liefert, die mit Hilfe des Mikroskops nachweisbar sind.

Nach M. Kohout[6]) wird die Jodzahl von Flußwässern wie folgt bestimmt: 100 *ccm* Wasser werden nach Zusatz von 5 *ccm* 20%iger Kaliumhydrogencarbonatlösung und 5 *ccm* Stärkelösung mit 0,01 n-Jodlösung bis zur 5 Min. lang beständigen Blaufärbung titriert; ebenso behandelt man eine Blindprobe. Die Jodzahl gibt Aufschluß über den Gehalt an Sulfitlauge. 1 *g* Sulfitlauge mit 0,1 *g* Trockensubstanz entspricht einer Jodzahl von ungefähr 40.

D. A. Webb[7]) empfiehlt die Mikrobestimmung von Sulfaten in Seewasser und den Körperflüssigkeiten von marinen Tieren mittels Bariumjodats. Die Sulfate setzen dabei Jodat in Freiheit, das nach Zusatz von Jodid und Phosphorsäure mit Thiosulfat titriert wird.

Zur raschen Prüfung auf Nitrite versetzt J. Hamáčková[8]) 100 *ccm* Wasser mit 1 *ccm* einer Lösung von 10 *mg* kryst. Methylrot im Liter, säuert schwach mit Salzsäure an und erhitzt zum Sieden. Bei nur

---

[1]) Pharm. Zentralhalle **80**, 553 (1939). — [2]) E. Schulek und P. Rózsa, diese Ztschrft. **115**, 185 (1939). — [3]) E. Schulek, diese Ztschrft. **102**, 111 (1935). — [4]) Pharmac. Tijdschr. Nederl.-Indie **16**, 149 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 2263 (1939). — [5]) Chemisches Großdesinfektionsmittel, dessen Hauptbestandteil Trichlorkresol ist. — [6]) Chem. Listy **33**, 129 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3734 (1939). — [7]) Journ. exp. Biology **16**, 438 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 773 (1940). — [8]) Journ. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. **41**, 271 B (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3614 (1939).

0,1 *mg* N_2O_3 = 0,035 *mg* Stickstoff im Liter entfärbt sich die Lösung; 0,5—1,0 *mg* N_2O_3 im Liter entfärben über 2 *ccm* Methylrotlösung. Allerdings entfärbt freies Chlor ebenfalls, und zwar 1 *mg* Chlor 1,5—1,9 *mg* Methylrot. Auch EisenIII-Ionen geben diese Reaktion, was sich jedoch durch Zugabe von Natriumfluorid ausschalten läßt.

F. Dixon und D. C. Jenkins[1]) bringen eine Notiz über den Gebrauch von Hypochlorit zur Wasseranalyse. Zum Nachweis tierischer oder pflanzlicher Produkte verfahren die Verfasser folgendermaßen: Zu 100 *ccm* des zu untersuchenden Wassers geben sie 10 *ccm* 0,0125 n-Kaliumpermanganatlösung und 5 *ccm* Schwefelsäure (1:3), erhitzen in 5 Min. zum Sieden und lassen noch 10 Min. weiter sieden. Nach dem Abkühlen wird Kaliumjodid hinzugefügt und mit 0,004 n-Thiosulfatlösung (1 *g* Natriumthiosulfat im Liter) titriert unter Verwendung von Stärke als Indikator. In gleicher Weise werden nochmals 100 *ccm* des Wassers mit 10 *ccm* 0,1 n-Natriumhypochloritlösung versetzt, in 5 Min. zum Sieden erhitzt und 10 Min. lang siedend gehalten. Nach dem Abkühlen werden 2 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung und 10 *ccm* starke Salzsäure zugesetzt und mit 0,025 n-Thiosulfatlösung unter Anwendung von α-Naphthoflavon als Indikator (0,1%ige alkoholische Lösung) titriert. Die Ergebnisse der beiden Titrationen werden in Teilen Sauerstoff auf 100 Teile Wasser ausgedrückt. Durch Versuche mit Wässern, denen teils pflanzliche, teils tierische Substanzen zugesetzt worden waren, stellten die Verfasser fest, daß das Verhältnis der durch die beiden Titrationen (Hypochlorit:Permanganat) erhaltenen Sauerstoffwerte bei pflanzlichen Zusätzen 2 nicht übersteigt, während bei tierischen Zusätzen dieses Verhältnis 5 bis 8 beträgt. Die Verfasser schließen daher bei der Untersuchung von zweifelhaften Trinkwässern mit Hilfe der beiden Titrationen auf die ungefähre Beschaffenheit der Verunreinigungen.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Chlor im Wasser schlagen F. W. Gilcreas und F. J. Hallinan[2]) an Stelle der durch Mangan und Nitrite gestörten o-Tolidinreaktion vor, folgendermaßen zu verfahren: In 50 *ccm* des zu untersuchenden Wassers löst man 1,8—2,0 *g* einer Mischung aus 1 Teil diäthylbarbitursaurem Natrium, 0,1875 Teilen Seignettesalz, 0,0625 Teilen Weinstein und 1,25 Teilen Kaliumjodid auf; darauf gibt man 0,5 *ccm* einer 0,2%igen α-Naphthoflavonlösung in 95%igem Alkohol zu, mischt gut durch und vergleicht nach 3 Min. langem Stehen im Dunkeln die entstandene blaue, kolloid suspendierte Färbung mit einer Dauervergleichslösung. Bis 0,1 *mg/l* Chlor wird noch angezeigt. 0,5 *mg/l* Mangan und 5 *mg/l* Eisen oder Nitrit stören nicht.

Die volumetrische Methode von L. W. Andrews[3]) zur Bestimmung von Sulfat durch Fällung mit Bariumchromat und Titration mit Hyposulfit kann nach Grigorjewa[4]) auch auf Wasser mit verschiedener Härte angewendet werden.

---

[1]) Analyst **64**, 735 (1939). — [2]) Journ. Americ. Water Works Assoc. **31**, 1723 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 1251 (1940). — [3]) Vgl. hierzu diese Ztschrft. **40**, 465 (1901); **77**, 208 (1929). — [4]) Laboratoriumspraxis (russ.) **14**, 29 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 1884 (1940).

A. E. Griffin[1]) schlägt eine neue Differenzmethode zur Bestimmung von Chlor-Chloramin vor, die auf der Beseitigung von freiem Chlor bei kurzer Einwirkung von überschüssigem Nitrit im Dunkeln beruht, wobei das Chloramin nicht verändert wird. Nach Ermittlung des Gesamtchlors mit o-Tolidin bestimmt man in einer zweiten Probe das Chlor auf die gleiche Weise, nachdem man 1 Min. lang die 1,5fache Menge frisch bereiteter Nitritlösung im Dunkeln darauf hat einwirken lassen. Die entwickelte Färbung entspricht dem vorhandenen Chloramin.

Bei der Bestimmung des Restammoniaks in Gegenwart von Chloramin läßt sich nach P. W. Frisk und A. J. Conrad[2]) das Ammoniak im p_H-Bereich 2,0—8,5 durch die Neßlerprobe nachweisen, solange das Verhältnis Chlor:Ammoniak unter 1:7 liegt; übersteigt es 1:2,5, so nimmt die auf diese Weise nachweisbare Ammoniakmenge rasch ab.

Von den Methoden zur Untersuchung auf Fluoride ergibt nach O. M. Smith[3]) das Verfahren von J. G. Fairchild[4]) 2—3mal zu hohe Werte, während die Unsicherheit bei den neueren colorimetrischen Verfahren, auch in der Ausführung nach J. M. Sanchis[5]) sowie nach E. Eloove[6]) $\pm 0{,}2$ *mg/l* beträgt. Daher ist bei der Beurteilung von Wässern mit Fluorgehalten von 1—2 *mg* im Liter Vorsicht geboten.

Zur Salpetersäurebestimmung in Trinkwasser empfiehlt D. B. Jochelsson[7]) an Stelle von trockenem Brucin die Verwendung von Brucinpapier, das man durch Tränken mit einer bei 95° aus 0,1 *g* Brucin, 10 *ccm* Alkohol und 1 Tropfen Glycerin hergestellten Lösung erhält. Das Papier benetzt man mit 0,5 *ccm* des zu untersuchenden Wassers und 1 *ccm* reiner Schwefelsäure. Bei Gegenwart von Salpetersäure färbt es sich zuerst rosa, später gelb, bei größeren Salpetersäurekonzentrationen orangerot.

Zur Bestimmung der Aggressivität eines weichen Wassers messen M. Verain und J. Franquin[8]) die Gesamtalkalität konduktometrisch, die Gesamtkohlensäure gasvolumetrisch und berechnen die aggressive Kohlensäure aus der Differenz der Alkalitäten vor und nach dem Marmorzehrversuch. Die Leitfähigkeit des ursprünglichen Wassers und diejenige nach 1 Min. langer Berührung mit feinem, gewaschenem Marmorpulver ergeben den „Anfangswert der Marmorzehrung" als kennzeichnenden Wert.

Nach der Analyse von Gasen heißer Quellen haben diese Gase, wie St. H. Wilson[9]) angibt, folgende Zusammensetzung: 0,02—9% Schwefelwasserstoff, ermittelt durch Titration mit 0,1 n-Jodlösung und

---

[1]) Water Works Eng. **92**, 1039 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3325 (1939). — [2]) Water and Water Eng. **41**, 517 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 1884 (1940). — [3]) Southwest Water Works Journ. **22**, Nr. 6, 19 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 94 (1941). — [4]) Journ. Washington Acad. Sci. **20**. 141 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 96 (1930). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **108**, 440 (1937); **112**, 281 (1938). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **100**, 442 (1935). — [7]) Laboratoriumspraxis (russ.) **15**, 24 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 94 (1941). — [8]) Congr. Chim. ind. Nancy **18**, I, 229 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 2830 (1939). — [9]) New Zealand Journ. Sci. Technol., Sect. B. **20**, 233 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 1458 (1939).

Thiosulfatlösung mit einer Fehlerbreite von 5%, 85—95% Kohlendioxyd, geringe Mengen Schwefeldioxyd und außer dem Stickstoff Wasserstoff und Methan. Die zwischen diesen Bestandteilen bei 500° möglichen Reaktionen, z. B. $H_2S + CO_2 \rightleftarrows COS + H_2O$ oder $CO_2 + 2\,H_2S \rightleftarrows CS_2 + 2\,H_2O$ führen theoretisch und praktisch nur zu unbedeutenden Gehalten an COS und CS_2.

Eine einfache Methode zur colorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffzahl des Wassers an Ort und Stelle gibt R. Maucha[1]) an. Der Verfasser bestimmt den p_H-Wert des Wassers mittels einfarbiger Indikatoren, p- und m-Nitrophenol, Phenolphthalein, unter Verwendung von 0,1 n-Sodalösung als Vergleichslösung.

p_H-Messungen in natürlichen Wässern ergaben nach R. Tengco[2]), daß die durch colorimetrische Bestimmungen erhaltenen Werte 0,2—0,4 Einheiten unter den mit der Glaselektrode erhaltenen Werten lagen.

Zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung von Zink im Wasser mit Dithizon arbeiten G. Gad und Käte Naumann[3]) folgendermaßen: 5 *ccm* Wasser werden mit destilliertem Wasser auf 50 *ccm* gebracht, unter Umschütteln nacheinander mit 0,5 *ccm* 10%iger Seignettesalzlösung, 1 *ccm* 20%iger Kaliumhydrogencarbonatlösung und 0,5 *ccm* einer 0,05%igen Lösung von Dithizon in absolutem Alkohol versetzt und mit ebenso behandelten Lösungen von bekanntem Zinkgehalt verglichen. 0,02—1,0 *mg/l* Zink sind am günstigsten zu bestimmen. Bis 10 *mg/l* Eisen oder Blei und 3 *mg/l* Mangan stören nicht. Bei mehr als 1 *mg/l* Kupfer schüttelt man das angesäuerte Wasser entweder mit Tetrachlorkohlenstoff aus oder gleicht die Färbung der Vergleichslösungen durch Zusatz der gesondert bestimmten Kupfermenge an die Färbung der Versuchslösung an.

Eine Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Magnesium in Seewasserrückständen nach einem mikrochemischen Verfahren geben V. W. Meloche und Katherine Pingrey[4]) an. Das Calcium wird zuerst als Oxalat beseitigt, das überschüssige Oxalat durch Eindampfen mit Ammoniumchlorid und Salpetersäure und Erhitzen auf 200° entfernt. Darauf löst man das Magnesiumammoniumphosphat in Salzsäure und colorimetriert einen Teil der Lösung nach der Molybdänblaumethode.

J. B. Romer, W. W. Cerna und H. F. Hannum[5]) nehmen die Bestimmung von Natrium im Wasser von Wasserversorgungsanlagen auf indirektem Wege vor. Den Abdampfrückstand rauchen sie wiederholt mit wenig konz. Schwefelsäure ab, bringen ihn auf Rotglut und berechnen nach Abzug der Sulfate der nach der übrigen Analyse gefundenen Kationen den Sulfatrest auf Natriumsulfat. Bei viel Magnesium

[1]) Mitt. landwirtsch. Versuchsstat. Ung. **42**, 21 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 108 (1940). — [2]) Philippine Journ. Sci. **69**, 1 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3324 (1939). — [3]) Gas- und Wasserfach **82**, 168 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 4101 (1939). — [4]) Trans. Wisconsin Acad. Sci., Arts Letters **31**, 277 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 4101 (1939). — [5]) Proc. Americ. Soc. Testing Materials **38**, 638 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 2955 (1939).

neben wenig Natrium erhält man etwas zu niedrige Werte. Phosphorsäure ist durch Fällung mit Eisenchlorid vorher zu entfernen.

Eine konduktometrische Bestimmung des Salzgehaltes in Mineralwässern gibt K. Šandera[1]) an. Die elektrische Leitfähigkeit wird danach im verdünnten Mineralwasser gemessen, und zwar entsprechen 350—1800 *mg/l* etwa einer Leitfähigkeit von

$$50—250.10^{-5}\ \text{Ohm}^{-1}\ ccm^{-1}.$$

Bei einem Wasser von unbekannter Zusammensetzung kann der Umrechnungsfaktor, der vom Gehalt an freier Kohlensäure wenig abhängig ist, aus einer im Original angegebenen Tabelle abgelesen werden. Er beträgt je nach der Konzentration des angewendeten Wassers 6,9—7,2, wenn die Leitfähigkeit in absoluten Einheiten, multipliziert mit 10^{-5}, und der Salzgehalt in *mg/l* ausgedrückt wird.

Die Zweckmäßigkeit der Bestimmung der Oxydierbarkeit von Wasser in der Kälte weist W. P. Fedotow[2]) nach. Der Verfasser empfiehlt an Stelle des bekannten Permanganatverfahrens die Verwendung von alkalischer Kaliumjodidstärkelösung mit einem Zusatz von Thiosulfat in der Kälte. Das Reagens, von dem 1 *ccm* 0,25 *ccm* Sauerstoff entspricht, ist 6 Monate lang haltbar.

Für die Voges-Proskauer- und Methylrotreaktionen der Coli aerogenes-Gruppe stellen R. Vaughn, N. B. Mitchell und M. Levine[3]) fest, daß eine 5tägige Bebrütung bei 30° besser ist als die für die Methylrotreaktion in den Standards Methods of Water Analysis angegebene Temperatur von 37°; außerdem hat sich für den Voges-Proskauer Test[4]) α-Naphtholreagens besonders bewährt.

Eine Schnellmethode zur bakteriologischen Analyse von Wasser mit Membranfiltern, durch die eine Verkürzung der Analysendauer um rund 24 Stdn. erzielt wird, geben Je. M. Nissnewitsch und M. M. Rosenblat[5]) an. Die Filtermasse stellt man durch Auflösen von 2,5—3 *g* alter Röntgencelluloidplatten in 50 *ccm* Aceton und 25 *ccm* Weingeist, Aufgießen der Mischung auf eine ebene 30×30 *ccm*-Glasplatte und nachfolgendes Trocknen her. Bei Benetzen mit Wasser löst sich die Masse von der Unterlage ab. Nach dem Trocknen mit Filterpapier bringt man in ein Seitz-Filter und sterilisiert 1—1½ Stdn. bei 130°. Das auf Bact. coli verdächtige Wasser wird durch das Seitz-Filter filtriert, die Filtermasse auf eine mit Fleisch-Pepton-Nährsalzlösung gefüllte Petrischale gelegt und nach 12—14stündiger Bebrütung bei 37—43° bakteriologisch geprüft.

Das „Blühen" von Wasser und die Methoden seiner Vorhersage behandeln K. A. Mudretzowa und B. S. Alejew[6]). Um festzustellen, ob in einem Wasser ein erhöhter Planktonwuchs zu erwarten ist und durch welche Nährstoffe dieser gefördert wird, setzen die Verfasser

[1]) Chem. Obzor **14**, 150 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3862 (1939). — [2]) Kriegs-Sanitätswesen (russ.) 1938, Nr. 11, S. 62; durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 1546 (1939). — [3]) Journ. Americ. Water Works Assoc. **31**, 993 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3461 (1939). — [4]) O. Voges und B. Proskauer, Ztschrft. f. Hyg. **28**, 20 (1898). — [5]) Laboratoriumspraxis (russ.) **14**, 13 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 4048 (1939). — [6]) Wasservers. sanit. Techn. (russ.) **14**, 17 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 4049 (1939).

8 Proben des betreffenden Wassers an, und zwar 1. ohne Zusatz, 2. mit Calciumnitrat, 3. mit Monokaliumphosphat, 4. mit EisenIII-sulfat, 5. mit Calciumnitrat und Kaliumphosphat, 6. mit Calciumnitrat und EisenIII-sulfat, 7. mit EisenIII-sulfat und Kaliumphosphat, 8. mit Calciumnitrat, Kaliumphosphat und EisenIII-sulfat. Diese 8 Proben bewahrt man 4—5 Tage in einem Thermoluminostaten auf und bestimmt darauf ihren Planktongehalt durch Auszählung.

Die Bestimmung des Chlorophylls in Meerwasserschöpfproben nimmt J. Krey[1]) photometrisch vor, indem er etwa 1 *l* des Wassers durch ein Cellafilter von 4 *cm* Durchmesser mit 1 μ Porenweite unter Unterdruck filtriert, das Filter ¼ Min. über Wasserdampf erhitzt, mit 6—8 *ccm* reinem Methylalkohol übergießt und den auf 10 *ccm* gebrachten und filtrierten Extrakt im Zeiss-Pulfrich-Photometer untersucht. Aus der Durchlässigkeit für 666 $m\mu$ kann der Chlorophyllgehalt abgelesen werden. Hanna Schmidt.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. L. Hänel. K. Fresenius.

Literatur. Albrecht Schmidt, Die industrielle Chemie in ihrer Bedeutung im Weltbild und Erinnerungen an ihren Aufbau. 2. Auflage, bearbeitet in Gemeinschaft mit dem Verfasser von Kurt Fischbeck. XXXI, 826 Seiten. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin 1943. Preis geb. RM. 12.—.

Die erste Auflage dieses Werkes, die so ganz den Stempel der Persönlichkeit ihres verdienstvollen Verfassers trägt, ist in ihrer Bedeutung an dieser Stelle[2]) gewürdigt worden. Die jetzt vorliegende zweite Auflage hat K. Fischbeck bearbeitet, der im Sinne des Verfassers Änderungen der ursprünglichen Anordnung nicht vorgenommen, aber die wissenschaftlichen, wirtschaftlichen und technischen Angaben ergänzt und ausgestaltet hat. Man kann mit Befriedigung feststellen, daß die Eigenart des Buches bei der Bearbeitung vollkommen gewahrt worden ist. Dieses wird auch in der neuen Auflage seinen Zweck bestens erfüllen, heranwachsenden Chemikern eine klare Vorstellung von der Bedeutung der Chemie, namentlich auch der heutigen chemischen Industrie zu geben. Darüber hinaus wird es den im Beruf stehenden Fachgenossen wesentliche Dienste leisten, da es viel wertvolles Material bringt, das sonst nur schwer zugänglich ist. Der Preis des Buches ist bei friedensmäßiger Ausstattung erstaunlich gering.

A. Küntzel, Gerbereichemisches Taschenbuch. Fünfte, vollständig umgearbeitete Auflage. XII, 310 Seiten mit 69 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1943. Preis geb. RM. 12.—.

---

[1]) Journ. Conseil permanent int. Explorat. Mer **14**, 201 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 3734 (1939). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **101**, 39 (1935).

Das gerbereichemische Taschenbuch ist durch die Neubearbeitung zu einem Laboratoriumsbuch für Gerbereilaboratorien ausgestaltet worden. In den ersten beiden Kapiteln werden Maßanalyse und p_H-Messung besprochen, daran schließen sich Kapitel über eiweißchemische Untersuchungen, über die Untersuchung von Wasser, Hautmaterial usw. auf Mikroorganismen, über histologische Hautuntersuchung und über Blößenkonservierung. In den folgenden Kapiteln werden behandelt: Wasser — Alkalien, Sulfide und Äscherbrühen — Säuren, Pickel und Salze — Fermentbeizen — Mineralgerbung — Anorganische Beschwerungsmittel — Pflanzliche Gerbstoffe — Ligninextrakte — Künstliche Gerbstoffe — Formaldehyd — Fettstoffe. Die letzten drei Kapitel sind der Untersuchung von Anilin- und Naturfarbstoffen, der Untersuchung von Appreturmitteln, Deckfarben und Lacken und schließlich der Untersuchung von Leder vorbehalten. Eine Reihe von Tabellen und ein Stichwortverzeichnis bilden den Abschluß des Taschenbuchs. Die Ausführungen sind klar und verständlich, so daß die neue Auflage des Taschenbuchs sicherlich allen Gerbereilaboratorien willkommen sein wird. Eine Einführung in die „Maßanalyse" und „p_H-Messung" vermittelt Tatsachen, die chemischen Hilfskräften ohne Fachschulausbildung eine Benutzung des Taschenbuchs erleichtert. R. Fresenius.

Gerberei, Leder. In Bemerkungen zur Lederanalyse gibt L. Masner[1]) eine Zusammenstellung von verschiedenen Schuhlederanalysen, wobei neben den mittleren auch die maximalen und die minimalen Analysenzahlen berücksichtigt werden. Die in der modernen Schuhfabrikation verwendeten Ledersorten enthalten, soweit es sich um Einbadleder handelt, einen durchschnittlichen Chromgehalt von 7%. Der Wert liegt höher als bisher angenommen wurde. Bei sonst gleicher Lederbeschaffenheit ist der Fettgehalt abhängig vom Chromgehalt, und zwar steigt der Fettgehalt mit sinkendem Chromgehalt und umgekehrt. Chromeinbadleder mit hohem Chromgehalt gibt bei der mechanischen Prüfung niedrige Werte. Bei geringem Chromgehalt sind die Ergebnisse der mechanischen Prüfung besser. Nach den Analysenzahlen ist das Chrom in allen Schichten, in den Narben, der Mitte und der Fleischschicht gleichmäßig verteilt. Für die Wasserdurchlässigkeitsprüfung wird eine abgeänderte Methode beschrieben und ihre Zweckmäßigkeit durch Untersuchungsresultate belegt.

In einem weiteren Beitrag über Lederanalysen teilt der gleiche Verfasser[2]) an Hand zahlreicher Tabellen weitere Analysenresultate von Sohlen- und Oberleder mit. Gegenüber früheren Analysen ändern sich die Durchschnittswerte nur unwesentlich. Die Versuche ergaben, daß bei niedrigem Chromgehalt das Leder mehr gefettet werden muß. In den Tropen zerfallen Sohlenleder mit zu geringem Chromgehalt bzw. zu niedrigem p_H-Wert sehr rasch. Durch Einwirkung von Ammoniak-

[1]) Technická Hlidka Koželužská 15, 13 (1939); durch Chem. Zentrbl. 111, 1, 661 (1940). — [2]) Technická Hlidka Koželužská 15, 59 u. 87 (1939); durch Chem. Zentrbl. 111, I, 661 (1940).

dämpfen kann der p_H-Wert beliebig erhöht werden, ohne daß eine Behandlung der Leder in Lösungen notwendig ist.

Vergleichende Untersuchungen verschiedener Methoden zur Bestimmung des Pufferungsvermögens und der Zerstörung des Leders haben W. R. Atkin und S. G. Shuttleworth[1]) ausgeführt und die Ergebnisse in Kurven und Tabellen zusammengestellt. Sie zeigen, daß die konduktometrische Methode eine quantitative und qualitative Mikroschnellmethode zur Bestimmung von starken, schwachen und sehr schwachen Säuren, des Pufferungsvermögens, von Ammoniumsalzen sowie anderen Salzen darstellt. Die Methode nach W. R. Atkin und F. C. Thompson[2]) zur Bestimmung des Pufferungsvermögens erlaubt eine quantitative Bestimmung der Neutralisationsfähigkeit des Leders für Säuren und liefert Ergebnisse, die in guter Übereinstimmung mit der konduktometrischen Methode stehen, sofern die untersuchten Ledersorten in gleicher Weise ausgelaugt werden. Die Methode nach S. Kohn und E. Crede[3]) sowie das Atkin-Thompson-Verfahren gestatten, starke Säuren auf Grund ihrer Wasserstoff-Ionen-Aktivität in den Extrakten zu messen. Die gleichen Werte können jedoch auch aus den Ergebnissen der konduktometrischen Bestimmung abgeleitet werden. Mit der Methode nach H. R. Procter-Searle[4]) mißt man nicht nur starke Säuren, sondern auch Salze aus diesen Säuren und schwachen Basen sowie aus starken Basen und schwachen Säuren; ebenso erfolgreich werden diejenigen Stoffe, die Sulfogruppen enthalten, wie z. B. die synthetischen Gerbstoffe, gemessen. Da alle diese Stoffe nur insgesamt bestimmt werden können, ergeben z. B. zerstörte Leder, die an sich wenig starke Säuren, dafür aber erhebliche Mengen an Ammoniumsalzen enthalten, nach Procter-Searle sehr hohe Werte. Dagegen bestimmt man mit der konduktometrischen Methode die nach Procter-Searle summarisch erfaßten Stoffe getrennt. Es ergibt sich also, daß von allen geprüften Methoden keine derartig detaillierte Angaben ermöglicht wie das konduktometrische Verfahren. Auch hinsichtlich des Zeitaufwandes und der notwendigen Menge an Untersuchungsmaterial ist dieses Verfahren allen anderen überlegen.

Eine von I. Je. Artamonow[5]) entwickelte Schnellmethode zur Bestimmung von Wasser in Eichenextrakten beruht auf der Messung der Wärmeentwicklung beim Vermischen der Gerbextrakte mit konz. Schwefelsäure. Zur Ausführung der Bestimmung werden 5 *g* des Extraktes genau abgewogen, zerkleinert und in einem Porzellantiegel oder Becherglas von 50 *ccm* Fassungsvermögen mit siedendem Wasser versetzt. Nach Abkühlung auf 32° wird das Gefäß in einen als Thermostat dienenden

[1]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **23**, 564 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 493 (1940). — [2]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chemists **14**, 597 (1930); vgl. diese Ztschrft. **96**, 62 (1934). — [3]) Journ. Americ. Leather Chem. Assoc. **18**, 189 (1923); vgl. diese Ztschrft. **95**, 458 (1933). — [4]) Leather Trades Rev. **34**, 19 (1901); vgl. diese Ztschrft. **95**, 458 (1933). — [5]) Leder- u. Schuhwarenind. (russ.) **18**, Nr. 5, 39 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 327 (1940).

Holzblock eingesetzt, ein Thermometer eingeführt und nach Zugabe von 5 *ccm* reiner Schwefelsäure (D 1,8) unter Umrühren die Temperatur abgelesen. Als Endpunkt wird diejenige Temperatur gewählt, die erreicht wird, bevor der Quecksilberfaden wieder zu fallen beginnt. Durch Multiplikation der Höchsttemperatur mit einem empirisch ermittelten Koeffizienten, der für Eichenextrakt 0,2045 beträgt, wird der Feuchtigkeitsgehalt in Prozenten erhalten. L. Hänel.

Fette, Öle. G. Kaufmann, W. J. Finn und R. J. Harrington[1]) haben zur Bestimmung der Konsistenz von Schmierfetten ein Miniaturpenetrometer entwickelt, das sich eng an das für die A.S.T.M.-Methode[2]) konstruierte Gerät anlehnt. Das als Vorbild dienende Penetrometer besitzt den Nachteil, daß die für die Untersuchungen benötigten Mengen an Schmierfetten zwischen 400 und 500 *g* betragen, sodaß es nicht möglich ist, kleine Substanzproben während oder nach dem Gebrauch zu prüfen, wie das z. B. bei Kugellagerschmiermitteln mitunter wünschenswert erscheint. Das A.S.T.M.-Penetrometer ist mit einem Penetrometerstab und einem Konus ausgerüstet, die zusammen 150 *g* wiegen; der Penetrometerkonus hat einen maximalen Radius von 6,5 *cm*. Durch Anfertigung der beiden Teile aus Aluminium konnte ihr Gesamtgewicht auf 20 *g* gesenkt werden. Die zur Aufnahme der Prüfsubstanz vorgesehene Schale besteht aus Messing; sie hat eine besondere Form mit den Innenmaßen 5,715 × 0,952 *cm* erhalten und faßt nur 4 *g* Schmierfett. Als Prüftemperatur sind $25^0 \pm 0{,}556^0$ C vorgeschrieben. Die Arbeitsweise ist im übrigen die gleiche wie bei dem A.S.T.M.-Penetrometer.

Aus den Versuchsergebnissen, die an verschiedenen Fetten im Vergleich zur A.S.T.M.-Methode erhalten wurden, sowie aus den Werten für in Kugellagern gebrauchte Schmierfette geht hervor, daß das neue Miniaturpenetrometer gut reproduzierbare Werte gibt.

Eine für die Bestimmung der spezifischen Wärme von Härteölen geeignete Apparatur beschreibt W. C. Heselwood[3]). Die Bestimmung erfolgt in der üblichen Weise durch Messung des mittels einer bekannten elektrischen Strommenge erreichten Wärmeinhaltes des betreffenden Öles.

E. Griffiths[4]) hat einen Apparat für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Härteöl entwickelt. Das Gerät besteht im wesentlichen aus einer erhitzten und einer kalten Kupferplatte. Zwischen beiden befindet sich ein 1,4 *mm* dicker Film des zu untersuchenden Öles. Die Wärmeleitfähigkeit des Härteöles wird dann durch Messung des Wärmeüberganges von der erhitzten nach der kalten Platte bestimmt.

Zur Messung zäher Öle hat K. Zillmer[5]) ein neues, auf dem Ringkolbenmeßverfahren beruhendes, praktisch viscositätsunabhängiges Meß-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical. Edition **11**, 108 (1939). — [2]) American Society Testing Materials; Standards on Petroleumproducts and Lubricants, Designation 217 — 33 T, S. 235 (1936). — [3]) Iron Steel Inst. (London), spec. Rep. **24**, 278 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 490 (1940). — [4]) Iron Steel Inst. (London), spec. Rep. **24**, 280 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 490 (1940). — [5]) Siemens-Ztschrft. **19**, 278 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 655 (1940).

gerät für Schmieröle beschrieben, das bei der Kleinmengenmessung ohne Justierung sowohl bei Spindelölen als auch bei Getriebe- und Zylinderölen Meßwerte ergibt, deren Abweichungen 0,5% nicht überschreiten. Die Entwicklung des neuen Gerätes war notwendig geworden, da der zwischen den einzelnen Ölsorten bestehende Unterschied im Zähigkeitsgrad zur Folge hat, daß für eine genaue Ölmessung nur Meßverfahren benutzt werden können, bei denen auch durch starke Schwankungen des Ölzähigkeitsgrades das Meßergebnis nicht beeinflußt wird. Die bekannten Drehkolbenzähler eignen sich nur für die Großmengenmessung zur Betriebsüberwachung in Raffinerien und beim Transport des Öles.

Unter dem Titel „Über die Methode der Untersuchung von Terpenen und über die Zusammensetzung von Kusskowo-Terpentinöl" veröffentlichen Ju. S. Salkind und A. G. Bulawski[1]) die Ergebnisse ihrer Untersuchung über den Nachweis von l-β-Pinen in den im europäischen Teil der UdSSR. gewonnenen Terpentinsorten. Die Untersuchung ergab, daß das Terpentinöl von Kusskowo folgende Zusammensetzung aufweist: 64% d-α-Pinen, 6% l-β-Pinen, 14% d-Δ^3-Caren und 12% höher siedende Produkte.

W. F. Reindollar[2]) hat eine vergleichende Untersuchung der drei anerkannten Prüfverfahren für Chenopodiumöl angestellt. Es wurden die Verfahren der Association of official agricultural Chemists und der British Pharmacopoeia, die beide Ascaridol bestimmen, und das Verfahren der United States Pharmacopoeia, das den essigsäurelöslichen Teil des Öles bestimmt, daraufhin untersucht, ob sie miteinander übereinstimmende Resultate ergeben. Dabei zeigte sich, daß die nach den Verfahren der Association of official agricultural Chemists und der British Pharmacopoeia erhaltenen Werte übereinstimmen, während sie von den nach der United States Pharmacopoeia ermittelten Zahlen abweichen. Obgleich das Altern von Chenopodiumöl mit einer Zunahme der Dichte und der Alkohollöslichkeit und einer Abnahme an Ascaridol verbunden ist, bleibt das gegenseitige Verhältnis dieser Faktoren unverändert.

W. I. Artjuchin und Z. L. Granewskaja[3]) machen über die Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen in Whitespirit nach der Methode der Anilinpunkte[4]) weitere Angaben. Für die Bestimmungen darf nur frisch destilliertes Anilin benutzt werden. Wesentlich ist, daß das Überhitzen des Wasserbades nach dem Vermischen nicht zu weit getrieben wird und daß das Abkühlen bis zur Trübung ohne raschen Temperaturabfall erfolgt. Da das Verhältnis von Anilin zu Whitespirit genau 1:1 betragen soll, muß das Abmessen der Flüssigkeiten mit einer Mikrobürette erfolgen. L. Hänel.

---

[1]) Journ. Chim. gen. (russ.) 9, 369 (1939); durch Chem. Zentrbl. 111, I, 471 (1940). — [2]) Journ. Americ. pharm. Assoc. 28, 589 (1939); durch Chem. Zentrbl. 111, I, 640 (1940). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) 8, 728 (1939); durch Chem. Zentrbl. 112, I, 130 (1941). — [4]) W. I. Artjuchin, Betriebslaboratorium (russ.) 7, 894 (1938).

Baustoffe. Die Methoden zur Bestimmung der Raumbeständigkeit von Zementen werden von J. Šimáně[1]) in einer zusammenfassenden Darstellung beschrieben und kritisch ausgewertet. Besondere Berücksichtigung findet die Methode nach H. Le Chatelier[2]). Es zeigt sich, daß der Treibeffekt nach diesem Verfahren beim Kochen der Zementprobe größer ist als bei bloßer Behandlung im Dampf, woraus sich Vorschläge zur Änderung des Verfahrens und der Auswertung ergeben.

E. Bunzl[3]) hat ein einfaches Verfahren zur Zementfarbenuntersuchung mittels Wertzahlen ausgearbeitet. Die Farben werden zur Prüfung ihrer Eignung für praktische Zwecke auf ihre Lichtechtheit, den Farbton, ihre Mischbarkeit mit Wasser und anderen Zementzuschlagstoffen sowie untereinander, ihren Säuregehalt, die Ausschlagneigung, die Beeinflussung der Abbindezeit sowie ihre Kalkechtheit, Wetterbeständigkeit, die Raumbeständigkeit und den Preis untersucht. Je nach dem Ausfall der einzelnen Bestimmungen erhält man eine bestimmte Wertzahl. Die Summe der Wertzahlen aller Bestimmungen wird zum Farbwert in folgender Schlußformel zusammengefaßt:

$$\text{Farbwert} = c \,.\, \Sigma W\,(FK/P)\,.\,WB.$$

In dieser Formel bedeutet c einen Ausgleichsfaktor (= 10), W die Wertzahlen, FK die Farbkraft, P den Preis und W B die Wetterbeständigkeit. Diese Formel zur Beurteilung von Zementfarben gilt nur für wetterbeständige Arbeiten; für Innenarbeiten lautet die Formel:

$$\text{Farbwert} = c \,.\, \Sigma W - LE\,(FK/P)\,L\,E,$$

wobei LE die Lichtechtheit bedeutet.

Über eine Schnellmethode zur Bestimmung von Schlacke in Zement berichtet M. K. Gawrilow[4]) unter Hinweis auf die Möglichkeit verschiedener Fehlerquellen bei dem Verfahren nach A. N. Iwanow, W. K. Pamjan und W. M. Koldobenko[5]). Zur Ausführung der neuen Schnellmethode werden gleiche Anteile der verarbeiteten Schlacke und des fertigen Zementes nach Ansäuerung mit 5%iger Schwefelsäure mit etwa 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung titriert; aus dem Resultat läßt sich der Schlackengehalt im Schlacken-Portlandzement mit einem Fehler von $\pm 2\%$ errechnen.

Die üblichen Methoden zur Beurteilung der Beständigkeit von Zementen gegenüber Süßwasser werden durch I. D. Saporoshetz[6]) einer kritischen Betrachtung unterworfen. Auf Grund eigener und in der Literatur erörterter Erfahrungen kommt der Verfasser zu folgenden Schlußfolgerungen: 1. Die Wasserbeständigkeit eines Zementes ist abhängig von seiner „Löslichkeit" sowie gleichzeitig von der Fähigkeit, den aus ihm hergestellten Lösungen bzw. dem Beton eine mehr

[1]) Stavivo 20, 380 (1939); durch Chem. Zentrbl. 111, I, 1407 (1940). — [2]) Siehe Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., II, S. 899 (1922). — [3]) Betonstein-Ztg. 5, 193 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 3329 (1939). — [4]) Zement (russ.) 6, Nr. 1, 21 (1939); durch Chem. Zentrbl. 110, II, 1354 (1939). — [5]) Zement (russ.) 5, Nr. 7, 35 (1938); vgl. diese Ztschrft. 118, 454 (1940). — [6]) Works. Committ. puzzolan. Admixtures, puzzolan. Cements (russ.) 1936, S. 85; durch Chem. Zentrbl. 110, II, 1353 (1939).

oder minder große Wasserundurchlässigkeit zu verleihen. 2. Die Methoden, bei welchen das Zementpulver mit Wasser geschüttelt wird, sind für die Ermittlung seiner Beständigkeit ungenügend. Mittels dieser Verfahren läßt sich lediglich die „Löslichkeit" des Zementes feststellen. 3. Als bestes Verfahren für die Prüfung wird die Filtration von Wasser durch die Zementlösungen empfohlen und eine zweckmäßige Ausführungsform beschrieben. 4. Zur mengenmäßigen Charakteristik der Wasserbeständigkeit dient der Anteil an ausgelaugtem Calciumoxyd und die mittlere Geschwindigkeit des Auslaugens. 5. Die Wasserbeständigkeit von Puzzolan-Portlandzementen ist weit größer als die von Portlandzement, was mit der geringeren Löslichkeit sowie der größeren Dichte von aus Puzzolan-Portlandzementen hergestellten Lösungen bzw. Betonen erklärt werden kann. 5. Der größte Effekt wurde durch Zusätze wie Kieselgur erzielt. Die Beständigkeit des Zementes ist direkt abhängig von der Aktivität des jeweils verwendeten Zusatzstoffes.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Aktivität saurer hydraulischer Zuschlagstoffe hat I. D. Saporoshetz[1]) ausgearbeitet. Die Reaktionsfähigkeit der Zuschläge ermittelt man, indem man eine gewogene Menge des zu prüfenden Materials in eine wäßrige Calciumoxydlösung, deren Konzentration vorher titrimetrisch festgestellt war, einbringt und verrührt. Nach bestimmten Zeitabständen entnimmt man der Lösung Proben und stellt den vom Zuschlagstoff adsorbierten Anteil des Calciumoxyds durch Titration fest. Aus den Adsorptionskurven läßt sich innerhalb von 3—5 Stdn. der Grad der Aktivität eines Zuschlagstoffes zuverlässig bestimmen. Vergleichende Versuche zur Prüfung der Reaktionsfähigkeit nach der beschriebenen Methode und gleichzeitig an in üblicher Weise hergestellten Probekörpern, die zur Prüfung einer langwierigen Lagerung unterzogen werden müssen, ergaben fast durchweg übereinstimmende Untersuchungsergebnisse. Die Versuche wurden mit amorpher Kieselsäure, Brjansk-Kieselgur, Psychminsk-Diatomit, Karadag-Traß und Naltschik-Vulkanasche durchgeführt.

Den bereits früher veröffentlichten Beitrag[2]) zur genauen Messung der Hydratationswärme von Zement mit Hilfe der Thermosflasche hat J. Cl. de Langavant[3]) durch eine automatische Korrektur für die Temperaturänderungen der Umgebung verbessert. Durch die Verwendung einer zweiten thermisch geeichten Thermosflasche wird die Methode von der Außentemperatur unabhängig. Man braucht nur noch die Temperaturdifferenz der beiden Thermosflaschen abzulesen. Die Anwendung eines Thermostaten ist überflüssig.

Eine Beschreibung und Beurteilung der neuen Verfahren zur Untersuchung der feinsten Anteile in Tonen und Zementen

---

[1]) Works Committ. puzzolan. Admixtures, puzzolan. Cements (russ.) 1936, S. 475; durch Chem. Zentrbl. 110, II, 1148 (1939). — [2]) J. Cl. de Langavant, Rev. Matér. Construct. Trav. publ. 1938, S. 161, 181 u. 208. — [3]) Rev. Matér. Construct. Trav. publ. 1939, S. 106; durch Chem. Zentrbl. 110, II, 3620 (1939).

gibt O. E. Radczewski[1]). Zur Bestimmung der Kornverteilung im mikroskopischen und kolloid-dispersen Gebiet verwendet man die Verfahren der Schlämmanalyse, der Windsichtung sowie das Schleudern in Schnell- und Ultrazentrifugen. Das Turbidimeterverfahren gibt nur Relativwerte. Zur Bestimmung der Bestandteile in feinkörnigen Stoffen kann die röntgenographische und die mikroskopische Analyse angewendet werden, und zwar kann letztere unter Benutzung des Lichtmikroskops und des Elektronenmikroskops erfolgen.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Magnesiumoxyd in Carbonatgesteinen und Zementen hat W. T. Illiminskaja[2]) ausgearbeitet. Die Verfasserin würdigt die Arbeiten anderer Autoren über die Bestimmung von Magnesiumoxyd in Baustoffen und beschreibt ein auf diesen Untersuchungen fußendes Schnellverfahren, bei dem die zu analysierende Gesteins- bzw. Zementart mit 8-Oxychinolin-Lösung versetzt wird. Der Analysengang beansprucht für seine Durchführung nur etwa 3 Stdn.

Zur chemischen Schnellanalyse von Kalksteinen, Zementrohmehl, Portlandzementklinker und Zement geben G. P. Horn, L. E. Hetrick und J. P. Mc Auliffe jun.[3]) eine Methode an, die an Schnelligkeit und Genauigkeit der Ergebnisse früheren Methoden überlegen ist. Das neue Verfahren verwendet zur Trennung der Kieselsäure von Eisenoxyd und Aluminiumoxyd Ammoniumchlorid. Ein Vergleich der Ergebnisse dieses Analysenverfahrens mit Zahlen nach „Federal Procedure SS-C-158" und „Standard A.S.T.M. Designations C 114-34 T" beweist die Genauigkeit bei gleichzeitiger größerer Einfachheit der neuen Schnellanalyse.

Eine Nachprüfung der Methode von T. Merriman[4]) haben E. P. Flint und P. H. Bates[5]) durchgeführt. Gemäß dem von Merriman angegebenen Verfahren wurde eine Anzahl Portlandzementklinker und Portlandzemente mit Zuckerlösungen behandelt, um auf diese Weise die Güte des Klinkerbrandes zu kontrollieren. Zur Verwendung gelangten Klinker und Zemente der verschiedensten Zusammensetzungen. Neben den Analysen der Klinker und Zemente wurde die Zusammensetzung der in der Zuckerlösung gelösten Oxyde angegeben; an Hand der Analysenzahlen wurden die in der Lösung vorhandenen Verbindungen errechnet. Es zeigte sich, daß die Methode nach Merriman nicht dazu geeignet ist, die Güte des Klinkerbrandes zu beurteilen. Festgestellt wurde ferner, daß außer anderen noch auftretenden Unstimmigkeiten der Gipszusatz einen bemerkenswerten Rückgang der Titrationswerte verursacht.

Ein einfaches von E. Graefe[6]) beschriebenes Verfahren zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Straßenbaustoffen

[1]) Ztschrft. VDI. Verfahrenstechnik, Folge 1939, Nr. 5 u. 6, S. 172; durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 1406 (1940). — Vgl. auch diese Ztschrft. **119**, 156 (1940). — [2]) Zement (russ.) **6**, Nr. 3, 33 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 4056 (1939). — [3]) Rock Prod. **42**, Nr. 8, 70 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 4055 (1939). — [4]) Engin. News-Record **104**, 62 (1930). — [5]) Rock Prod. **43**, Nr. 10, 46 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 102 (1941). — [6]) Asphalt u. Teer, Straßenbautechn. **39**, 629 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 1456 (1940).

beruht darauf, daß ein erhitzter Körper sich in einem Material mit guter Wärmeleitung schneller abkühlen muß als in einem solchen, das schlecht leitet. Zur Durchführung der Bestimmung wird ein Probewürfel des zu untersuchenden Materials von 10 *cm* Kantenlänge mit einer Bohrung von 2 *cm* Durchmesser und 5 *cm* Tiefe versehen. In diesen Hohlraum gießt man 15 *ccm* kochendes Wasser und verschließt die Öffnung mit einem Gummistopfen, der ein Thermometer trägt. Man mißt nun in Abständen von 5 Sek. die Abkühlungsgeschwindigkeit durch Temperaturablesung von 80^0 abwärts. Die Versuche ergaben, daß reine Gesteine eine wesentlich höhere Wärmeleitfähigkeit besitzen als bituminierte Massen. Dieses Ergebnis bietet eine Erklärung für die Tatsache, daß asphaltierte Straßen eine geringere Neigung zur Glatteisbildung besitzen als Betonstraßen.

L. Hänel.

Holzuntersuchung. Der Siemens-Holzfeuchtigkeitsmesser wird von P. M. Pflier[1]) beschrieben: Ein handgetriebener Gleichstromgenerator G (Schema Abb. 50) kann bei drei Kurbelumdrehungen/Sek. eine Spannung von 540 Volt liefern. Eine Glimmlampe d mit einer Zündspannung von 90 Volt wird unter Zwischenschaltung eines mit Stöpsel zu wählenden Meßkondensators und der zu untersuchenden Holzprobe zum Aufleuchten gebracht und nun die Zündspannung aus der Zahl der Kurbelumdrehungen des Generators nach der Formel $z = k.Uz.C.Rx$ ermittelt, wobei Rx den Holzwiderstand, Uz die Zündspannung, C die Kondensatorgröße und k eine Konstante bedeutet. Ein Zählwerk ermöglicht die Feststellung der Umdrehungszahl und aus dieser Umdrehungszahl liest man an einem beigegebenen Nomogramm direkt die Feuchtigkeitsprozente ab. Messungen haben ergeben, daß zuverlässige Zahlen nicht mehr zu erhalten sind, wenn bei Holzproben der Feuchtigkeitssättigungspunkt überschritten ist; daher ist der Gebrauch des Siemens-Holzfeuchtigkeitsmessers auf den Quellungsbereich beschränkt. E. Mörath[2]) stellte fest, daß die Faserrichtung bei der Bestimmung der Feuchtigkeit eine sehr große Rolle spielt, so daß die axiale, die radiale und die tangentiale Messungsrichtung sich verhalten wie 1:2:7, während R. A. Herzner[3]) bei Buche und Fichte ein Verhältnis von 1:1,4:2 fand. Die benutzten Elektroden sind entweder Oberflächenelektroden, bei denen zwischen den mit Gummipuffern versehenen Schraubzwingenbacken Stanniolblätter auf die Holzfläche mit etwa 10 *kg/qcm* aufgepreßt werden (Mindestquerschnitt der Holzprobe 50×50 *qmm*; Dicke zwischen 10 und 100 *mm*) oder sogenannte Messerelektroden, die besonders Anwendung finden, wenn das Holz oberflächlich ausgetrocknet oder mit Lack, Politur oder Anstrich bedeckt ist und

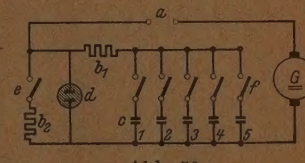

Abb. 50.

G = Gleichstromgenerator;
a = Holzprobe;
b_1, b_2 = Schutzwiderstände;
c_1—c_5 = Meßkondensatoren;
d = Glimmlampe;
e = Entladungsschalter;
f = Meßbereichwähler.

[1]) Siemens Ztschrft. 17, 541 (1937). — [2]) Kolloidchem. Beihefte 33, 131 (1931). — [3]) Wiener allgem. Forst- u. Jagdztg. 55, Nr. 10 (1937).

der Feuchtigkeitszustand des Kernes ermittelt werden soll. Die in einem besonderen Haltegriff eingesetzten Messer werden mit dem Griff etwa 10 *mm* tief eingeschlagen, der Griff wird entfernt und an die so versenkten Klingen die Stromleitung angeschlossen. Nach der Messung kann man dann die Klingen mittels des Heftes und eines eingeschobenen Haltestiftes wieder herausziehen. Der Apparat hat auch zur Untersuchung anderer Stoffe wie Holzmehl, Kork, Linoleum, Walfleischmehl, Wolle, Baumwolle, Vistrafaser und ihrer Gemische Anwendung gefunden.

Über Messung der Holzfeuchtigkeit berichtet E. Nusser[1]). Der Verfasser bespricht zuerst die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes aus dem Gewichtsverlust des Holzes und wendet gegen diese Methode ein, daß die ungleiche Verteilung der Feuchtigkeit während des Trocknungsvorganges die Ermittlung der Durchschnittsfeuchtigkeit erschwert; es müssen deshalb bestimmte Regeln eingehalten werden. Man kann, um das Holz nicht zerschneiden zu müssen, auch das Holz anbohren und die Feuchtigkeit der Bohrspäne ermitteln, immer aber ist diese Methode sehr zeitraubend. In der Praxis verwendet man Hygrometer oder Stoffe, die bei wechselndem Feuchtigkeitsgehalt die Farbe ändern; beide Arten sind billig und einfach, aber man muß dabei das Holz zerstören und die Methoden sind zeitraubend, subjektiv beeinflußbar und Unterschiede nur schwer zu erfassen. Als am geeignetsten haben sich Meßgeräte erwiesen, bei denen die Feuchtigkeit durch elektrische Widerstandsmessung bestimmt wird, da der Widerstand eine äußerst starke Abhängigkeit von der Holzfeuchtigkeit aufweist. Diese Meßgeräte haben den Vorzug kürzester Meßdauer. Durch geeignete Gestaltung der Elektroden ist es möglich, auch bei Holz mit einem Feuchtigkeitsgefälle die Durchschnittsfeuchtigkeit zu messen. Eine Holzverletzung ist bei diesen Verfahren nicht nötig oder doch nur in erträglichen Grenzen zu halten. Die Materialprüfungsanstalt zu Stuttgart hat über die elektrische Holzfeuchtigkeitsmessung Untersuchungen ausgeführt bezüglich der Einflüsse des Holzaufbaus, der Holzabmessungen, der Elektrodengestaltung, der geeigneten Meßstelle, der Einflüsse von Luftfeuchtigkeit und Temperatur, vor allem jedoch der Feuchtigkeitsverteilung im Holz. Für die Messung an Bauhölzern und Fournieren gelten hierbei besondere Gesichtspunkte.

Zur Messung des elektrischen Widerstandes beschreibt E. Nusser[2]) ein praktisches Spitzenelektrometer, das für die Bestimmung von Feuchtigkeitsgehalten zwischen 8 und 18% geeignet ist.

K. Fresenius.

---

[1]) Chem. Ztg. 62, 397 (1938). — [2]) Holz Roh- u. Werkstoff 1, 417 (1938); durch Chem. Zentrbl. 110, I, 1479 (1939).